[illegible]TSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

[illegible]

[illegible] OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

[illegible]

HERAUSGEGEBEN VON

[illegible] · [illegible] · [illegible] JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

[illegible] VON

[illegible] · [illegible] · F. SIMON

[illegible] BAND, 5/6. HEFT

[illegible]



LEIPZIG [illegible] · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

[illegible]

[illegible]

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

R. Bloch und *H. Möller*, Über die Modifikation des Jodsilbers. (Mit [illegible] Tafel und 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 21. 11. 30.)

Erik Hägglund und *F. W. Klingstedt*, Über die Absorptionsspektren der Ligninderivate im Ultraviolett. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 11. 30.)

E. Kordes, Phasengleichgewichte in binären Systemen mit kontinuierlichen Mischkristallreihen. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 12. 30.)

W. Guertler und *B. Blumenthal*, Zur Kenntnis der Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren. Beitrag zur Theorie der Lokalelemente. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 12. 30.)

Lennart Smith, Der Reaktionsmechanismus bei alkalischer Chlorhydrin[illegible]. (Eingegangen am 6. 12. 30.)

Johannes Tergellen, Über Adsorption. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 12. 30.)

Hermann Schlüter, Über Adsorption. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 12. 30.)

N. H. Moxnes, Quantitative chemische Analyse mittels der Absorption der Röntgenstrahlen. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 2. 12. 30.)

Otto Schmidt, Zur Frage der Anwesenheit von Wasserstoffionen unter den wie üblich erhaltenen positiven Thermionen. 3. Mitteilung über Hydrierungskatalyse. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 12. 30.)

P. Walden und *E. J. Birr*, Leitfähigkeitsmessungen in Methyläthylketon und Aceton. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 12. 30.)

Sven Bodforss, Zur Elektrochemie des Magnesiums. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 12. 30.)

F. O. Koenig, Zur Kenntnis des Kapillarelektrometers und der Elektrokapillarkurve. I. Über die Annahmen und einige Folgerungen der bisher thermodynamischen Ansätze. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am [illegible] 12. 30.)

F. O. Koenig, Kenntnis des Kapillarelektrometers und der Elektrokapillarkurve. II. Experimentelle Prüfung einiger mit der Theorie zusammenhängender methodischer Fragen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am [illegible] 12. 30.)

Über die elektrolytische Reduktion saurer Vanadinlösungen.

Von

F. Foerster und F. Böttcher.

(Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.)

(Mit 34 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 30.)

Wie bei der elektrolytischen Reduktion der Molybdänsäure tritt auch bei der der Vanadinsäure in saurer Lösung beträchtliche Polarisation dadurch auf, dass sehr dünne Diaphragmen schwer löslicher Hydrolysenprodukte die Kathode überziehen. Auch bei der Weiterreduktion von V^{IV}- zu V^{III}-Verbindungen wird der Verlauf des Vorganges am besten durch Annahme solcher Diaphragmen verstanden, wenn auch hier die diesen Vorgang begleitende Wasserstoffentwicklung die Feststellung des Auftretens von Diaphragmen schwieriger gestaltet, als es bei Molybdänlösungen für den Vorgang $Mo^V \rightarrow Mo^{III}$ möglich war. Die letzte Reduktionsstufe der Vanadinlösungen, $V^{III} \rightarrow V^{II}$, erfährt keine besondere Polarisation durch Diaphragmenbildung.

1. Einleitung.

Durch elektrolytische Reduktion können saure Lösungen der Vanadinsäure stufenweise in alle niedrigeren Wertigkeitsstufen des Vanadiums, zu V^{IV} bis V^{II}, übergeführt werden. Die grosse Bedeutung der Anwendung der Elektrolyse für die Herstellung, zumal der V^{III}- und der V^{II}-Verbindungen, ist zuerst von A. Piccini[1]) erkannt worden; sie gibt in der Tat ein sehr gutes Verfahren zur Gewinnung dieser Salze aus wässeriger Lösung. Theoretisch, insbesondere im Hinblick auf die dabei auftretende kathodische Polarisation, sind diese Reduktionsvorgänge noch nicht untersucht. Vorarbeiten von H. Zorn[2]) zeigten, dass bei der Reduktion der Vanadinsäure ähnliche Polarisationserscheinungen auftreten wie bei der der Molybdänsäure. Nachdem diese näher untersucht waren[3]), wurde es notwendig, das Kathodenpotential auch bei den Reduktionsvorgängen saurer Vanadinlösungen eingehender zu verfolgen, um zu prüfen, wieweit die an den Molybdänlösungen beobachteten Eigenheiten auch bei den Vanadinlösungen auftreten. Das Wesentliche der die Elektrolyse jener kennzeichnenden

[1]) A. Piccini, Z. anorg. Ch. **11**, 106. 1896. **13**, 441. 1897. **19**, 204, 394. 1899.
[2]) H. Zorn, Diss. Dresden 1923. [3]) F. Foerster, E. Fricke und R. Hausswald, Z. physikal. Ch. **146**, 81 und 177. 1929.

kathodischen Erscheinungen ist die Tatsache, dass an glatten Kathoden aus Platin oder aus Gold die Reduktion saurer Molybdänlösungen zwar mit quantitativer Stromausbeute, aber unter ungewöhnlich hoher Polarisation verläuft, und dass diese in einer Veränderung der Kathodenoberfläche durch deren Umkleidung mit einem dünnen Diaphragma begründet ist. Die Entstehung dieser Diaphragmen konnte auf die Abscheidung schwerlöslicher Hydrolysenprodukte aus der jeweils höheren und niederen Wertigkeitsstufe des Molybdäns zurückgeführt werden.

Die Aufgabe der im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen ist es, zu prüfen, ob und wie weit ähnliches bei der Reduktion von Vanadinlösungen zu beobachten ist. Gang und Apparatur der Untersuchung waren im wesentlichen die gleichen, wie sie beim Studium der Molybdänlösungen benutzt waren.

2. Die für die Untersuchung angewandten Lösungen.

Als Ausgangsstoff für alle angewandten Lösungen diente reinstes Ammoniummetavanadat des Handels; durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Chlorammonium erfuhr es noch eine besondere Reinigung. Das gewaschene und getrocknete Salz wurde in einer Porzellanschale bei etwa 250° unter dauerndem Umrühren zersetzt, bis gleichmässig ziegelrotes Vanadiumpentoxyd entstanden und dies ganz frei von Ammoniak geworden war.

Aus dem Pentoxyd wurden schwefelsaure Lösungen bereitet und deren Gehalt stets auf 0·25 Atome V/Liter (entsprechend 23 g V_2O_5 auf 1 Liter) eingestellt. Bei Benutzung von 3 norm. H_2SO_4 lässt sich das Auflösen des Pentoxyds leicht bewerkstelligen. Da aber beim Zersetzen des Ammoniumvanadats gewöhnlich eine kleine Menge V_2O_5 zu V_2O_4 reduziert wird, wurde die Lösung noch der elektrolytischen Oxydation unterworfen, bis 2 cm³ von ihr durch einen Tropfen 0·1 norm. $KMnO_4$-Lösung dauernd rosa gefärbt blieben. Zu diesem Zwecke diente eine Apparatur, in der eine Tonzelle aus Pukallscher Masse die Kathode in Schwefelsäure enthielt und von einem glatten Platindrahtnetz als Anode umgeben war.

Für die geplanten Untersuchungen waren aber auch Vanadinlösungen von geringerem Gehalt an freier Schwefelsäure von Bedeutung. In 1 Liter 1 norm. H_2SO_4 sind 23 g des bei 250° hergestellten V_2O_5 nur schwierig vollständig zu lösen. Deshalb wurde die erforderliche Menge des Pentoxyds mit 300 cm³ 1 norm. H_2SO_4 übergossen und

durch Zugabe einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd unter Reduktion zur V^{IV}-Stufe gelöst. Nach Wegkochen des überschüssigen Schwefeldioxyds wurde die auf 150 cm³ eingedampfte Lösung mit 700 cm³ 1 norm. H_2SO_4 versetzt und zum Liter aufgefüllt. Nun wurde sie anodisch wieder zur V^{V}-Stufe oxydiert und nach der Analyse auf 0·25 atomar an V genau eingestellt. Insgesamt waren zum Lösen (300 + 700) cm³ 1 norm. H_2SO_4 gebraucht; nach

$$V_2O_5 + H_2O + SO_2 \rightarrow V_2O_4 + H_2SO_4$$

sind aber bei der Einwirkung des Schwefeldioxyds auf 0·25 Atome V 0·25 Äquivalente Schwefelsäure zu der angewandten Säure hinzugekommen; die Lösung enthält also auf 0·25 Atome V (23 g V_2O_5) soviel Schwefelsäure, als ob zum Lösen 1 Liter 1·25 norm. H_2SO_4 benutzt worden wäre.

In ganz entsprechender Weise wurde eine dritte Lösung hergestellt, die am Ende der Operation soviel Schwefelsäure enthält, als ob auf 0·25 Atome V (23 g V_2O_5) 1 Liter 0·75 norm. H_2SO_4 benutzt worden wäre.

Um Lösungen niedrigerer Wertigkeitsstufen herzustellen, wurden die V^{V}-Lösungen in der vorerwähnten zur Oxydation benutzten Anordnung reduziert, wobei die in der Tonzelle befindliche Platinelektrode als Anode, das äussere Platindrahtnetz als Kathode geschaltet wurde. Der Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ verläuft an glattem und an platiniertem Platindrahtnetz mit theoretischer Stromausbeute, und ebenso der Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ an platiniertem Drahtnetz, während der Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$ an platiniertem Drahtnetz nicht stattfinden kann und an glattem unter zunehmender Wasserstoffentwicklung, aber schliesslich sehr nahe vollständig durchzuführen ist.

Um V^{IV}-Lösungen herzustellen, wurden daher die schwefelsauren V^{V}-Lösungen so lange reduziert, bis nach der aufgewandten Strommenge der gewünschte Reduktionsgrad annähernd erreicht war. Dann wurde dieser unter titrimetrischer Verfolgung mit Permanganatlösung genau eingestellt.

Zur Gewinnung von V^{III}-Lösungen wurde mit platinierter Kathode bis zum Eintritt stärkerer Wasserstoffentwicklung reduziert. Um solche Lösungen bis zur V^{II}-Stufe zu bringen, wurde die platinierte Kathode durch eine solche aus glattem Platindrahtnetz ersetzt und die Elektrolyse fortgesetzt, bis der Permanganattiter der Lösung nicht mehr zunahm; bei geeigneter Wahl von Stromdichte und Temperatur

war so die Reduktion zur V^{II}-Stufe fast vollständig erreichbar. Die Elektrolysierzelle war mit einem bis auf den Boden reichenden Heberrohr versehen, durch das die Kathodenlösung sofort nach beendeter Herstellung unter Kohlensäuredruck in die mit Kohlensäure gefüllten Vorratsflaschen überführt wurde. Auf solche Weise kann auch eine schwefelsaure V^{II}-Lösung einige Zeit lang unverändert aufbewahrt werden.

Durch die Reduktionsvorgänge wird an der Kathode Wasserstoffion verbraucht, durch die Überführung werden aber mindestens 80% davon ersetzt. Der Säureverlust der Elektrolyten ist also besonders bei der Herstellung der V^{IV}- und der V^{III}-Lösungen unerheblich; ein Ersatz des Säureverbrauchs wurde deshalb unterlassen.

Die Art der in den schwefelsauren Lösungen vorhandenen Vanadiumionen dürfte für die V^{III}- und V^{II}-Stufe nahe mit der der entsprechenden Eisensalze übereinstimmen. In der V^{IV}-Stufe ist man berechtigt, das basische $VO^{\cdot\cdot}$ anzunehmen auf Grund der Tatsache, dass aus schwächer saurer Sulfatlösung das Salz $VOSO_4$ erhalten wird. Da das Vanadinpentoxyd durch Säuren löslich wird, muss auch die V^{V}-Stufe Kationen bilden. Über deren Natur können zur Zeit nur Vermutungen ausgesprochen werden; es sei als das Wahrscheinlichste angenommen, dass die V^{V}-Stufe als das Kation $VO_2^{\cdot}$ in den von uns benutzten schwefelsauren Lösungen in der Hauptsache enthalten sei.

Das Auftreten dieser verschiedenen Ionen bedingt Veränderungen in der Schwefelsäurekonzentration der Elektrolyten: Beim Übergange von V_2O_5 in die Schwefelsäure vollzieht sich, soweit unsere Annahme zutrifft, der Vorgang:

$$V_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow (VO_2)_2SO_4 + H_2O, \tag{1}$$

d. h. die zum Lösen angewandte Menge von Schwefelsäure vermindert sich auf 1 Atom V um $^1/_2$ Mol H_2SO_4.

Wird diese Lösung zur V^{IV}-Stufe reduziert, so tritt durch den Vorgang

$$(VO_2)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2\,VOSO_4 + 2H_2O, \tag{2}$$

auch wenn die durch die Überführungserscheinungen veranlasste Veränderung der Acidität unberücksichtigt bleibt, auf 1 Atom V wiederum ein Verbrauch von $^1/_2$ Mol H_2SO_4 ein.

Gleiches wiederholt sich bei der Reduktion zur V^{III}-Stufe:

$$2\,VOSO_4 + H_2SO_4 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow V_2(SO_4)_3 + 2H_2O. \tag{3}$$

Durch Lösungsvorgang und Reduktion geht also die zur Herstellung einer V^V-Lösung benutzte Schwefelsäuremenge bei der Reduktion zu V^{IV} auf jedes Atom V um 1 Mol, bei der Reduktion zu V^{III} um $1^1/_2$ Mol herab.

Wird dann die V^{III}-Stufe noch zur V^{II}-Stufe reduziert, so wird noch

$$V_2(SO_4)_3 + 2H^\cdot + 2\ominus \rightarrow 2\,VSO_4 + H_2SO_4 \qquad (4)$$

auf 1 Atom V $^1/_2$ Mol H_2SO_4 zurückgebildet, so dass die Acidität — falls wieder die Verluste durch die Überführungsvorgänge vernachlässigt werden — auf den in der V^{IV}-Stufe herrschenden Betrag zurückkehrt.

3. Das elektromotorische Verhalten von schwefelsauren Vanadinlösungen.

Zur Beurteilung der Polarisation bei den Reduktionsvorgängen sollte, wie es bei der Untersuchung der Reduktion von Molybdänlösungen geschah, das Potential der arbeitenden Elektrode mit dem einer stromlos in den Elektrolyten tauchenden Elektrode verglichen werden. Zur Sicherung der Bewertung dieser Messungen war es erwünscht, die Ruhepotentiale der untersuchten Lösungen zu kennen. Es genügte dafür, die Lage dieser Potentiale für ein einziges Verhältnis der beiden, das jeweilige elektromotorische Verhalten bestimmender Wertigkeitsstufen des Vanadiums festzustellen. Dafür wurde das Atomverhältnis dieser Stufen 1:1 gewählt und zu seiner Herstellung wurden die Ausgangslösungen immer bis zur Hälfte zu der nächstfolgenden Stufe reduziert. Zur Messung dienten Mercurosulfatelektroden mit wechselndem Schwefelsäuregehalt: für die Vanadinlösungen, die mit 3 norm. H_2SO_3 hergestellt waren, wurde die Elektrode

$$Hg \,|\, Hg_2SO_4 \text{ in 2 norm. } H_2SO_4,\ \varepsilon_h = +0{\cdot}676 \text{ Volt},$$

für die mit 1·25 und 0·75 norm. H_2SO_4 hergestellten Lösungen die Elektrode

$$Hg \,|\, Hg_2SO_4 \text{ in 1 norm. } H_2SO_4,\ \varepsilon_h = +0{\cdot}685 \text{ Volt}$$

angewandt. Als in die Vanadinlösung tauchende Messelektroden wurden für die V^V/V^{IV}- und für die V^{IV}/V^{III}-Lösungen 1×2 cm grosse Bleche von glattem bzw. platiniertem Platin, von Gold und von Iridium angewandt. Die Elektroden aus glattem Platin und Iridium wurden für die einzelne Messung durch Auskochen mit verdünnter Salpetersäure und kräftiges Ausglühen, die von Gold durch Auskochen mit Salpetersäure und vorsichtiges Trocknen über der Flamme, die

platinierten Elektroden durch gründliches Abspülen mit Wasser und längeres Einhängen in ein grosses Volumen destillierten Wassers vorbereitet.

Die zu messenden galvanischen Elemente wurden im Thermostaten auf 18° ± 1° gehalten.

Messungsergebnisse über die Ruhepotentiale der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadiums sind im Schrifttum schon von T. F. Rutter[1]) und von H. Hofer und F. Jakob[2]) mitgeteilt. Soweit diese Messungen an den tunlich reinen einzelnen Wertigkeitsstufen vorgenommen wurden, können sie übergangen werden. An genauer gekennzeichneten Gemischen je zweier Wertigkeitsstufen fand Rutter:

Zusammensetzung der Lösung für 1 Liter	50 Millimol V^{II} 50 „ V^{III} 250 „ H_2SO_4	50 Millimol V^{III} 50 „ V^{IV} 250 „ H_2SO_4	50 Millimol V^{IV} 5 „ V^{V} 250 „ H_2SO_4
ε_h in Volt	− 0·210	+ 0·306	+ 0·920

Noch unveröffentlicht sind Untersuchungen von S. Utheim[3]), der für die gleichen Wertigkeitsstufen fand, dass die Potentiale sehr erheblich von der Acidität der Lösung abhängen, mit deren Ansteigen edler werden, und dass sie deutlich, aber verhältnismässig wenig von der Gesamtkonzentration an Vanadium beeinflusst, und zwar auch bei deren Zunahme nach der edleren Seite verschoben werden, Ergebnisse, die in ihrer allgemeinen Richtung zu erwarten sind.

Wie Rutter schon fand, ist die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale der Vanadinlösungen, zumal der V^{IV}/V^{III}-Lösungen, eine recht träge. Bei unseren Untersuchungen war für die V^{V}/V^{IV}-Lösungen nach 5 bis 10 Minuten, für die V^{IV}/V^{III}-Lösungen aber erst nach 60 Minuten, oft noch später das Gleichgewicht erreicht. Wir haben als die diesem entsprechenden Werte solche angesehen, die im ersteren Falle innerhalb weiterer 30 Minuten, im letzteren Falle innerhalb weiterer 90 Minuten konstant blieben, oder, falls sie sich noch änderten, dies in dieser Zeit um höchstens 2 Millivolt taten. In der grössten Zahl der Messungsreihen zeigte sich innerhalb dieser Zeiten Konstanz der EMK innerhalb von 1 Millivolt. Die Messungen an den Einzellösungen wurden fast immer an drei Proben durchgeführt, deren Ergebnisse nur ganz selten um mehr als ± 1 Millivolt vom Mittel abweichen.

[1]) T. F. Rutter, Z. Elektrochem. **12**, 230. 1906. Z. anorg. Ch. **52**, 378. 1907.
[2]) H. Hofer und F. Jakob, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3187. 1908. [3]) S. Utheim, Diplomarbeit, Dresden 1912.

In den folgenden Übersichten sind die gefundenen Mittelwerte der gemessenen EMK und die daraus abgeleiteten ε_h-Potentialwerte der 50:50-Vanadinlösungen zusammengestellt. Als Schwefelsäure-

Übersicht 1. Gleichgewichtspotentiale in der Kette
$^+$Messmetall | V^V/V^{IV} 50:50 in a norm. H_2SO_4 |
2 bzw. 1 norm. H_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg^-. 18°.

Konz. der H_2SO_4, a norm.	Glattes *Pt*		Platin. *Pt*		*Ir*		*Au*	
	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^V/V^{IV}	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^V/V^{IV}	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^V/V^{IV}	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^V/V^{IV}
Gesamtkonzentration V: $^1/_4$ Grammatom V/Liter.								
3 norm.	0·381	+ 1·057	0·384	+ 1·060	0·386	+ 1·062	0·375	+ 1·051
1·25 norm.	0·329	+ 1·014	0·327	+ 1·012	0·326	+ 1·011	0·327	+ 1·012
0·75 norm.	0·318	+ 1·004	0·316	+ 1·002	0·319	+ 1·005	0·319	+ 1·005
Gesamtkonzentration an V: $^1/_{12}$ Grammatom V/Liter.								
3 norm.	0·383	+ 1·059	0·385	+ 1·061	0·389	+ 1·065	0·382	+ 1·057
1·25 norm.	0·326	+ 1·011	0·329	+ 1·014	0·327	+ 1·012	0·329	+ 1·024
0·75 norm.	0·318	+ 1·004	0·318	+ 1·004	0·318	+ 1·004	0·318	+ 1·004
Gesamtkonzentration an V: $^1/_{36}$ Grammatom V/Liter.								
3 norm.	0·385	+ 1·061	0·384	+ 1·060	0·392	+ 1·068	0·382	+ 1·057
1·25 norm.	0·328	+ 1·013	0·327	+ 1·012	0·328	+ 1·013	0·326	+ 1·011
0·75 norm.	0·318	+ 1·004	0·315	+ 1·001	0·315	+ 1·001	0·315	+ 1·001

Übersicht 2. Gleichgewichtspotentiale in der Kette
$^-$Messmetall | V^{IV}/V^{III} 50:50 in a norm. H_2SO_4 |
2 bzw. 1 norm. H_2SO_4, Hg_2SO_4 | Hg^+. 18°.

Konz. der H_2SO_4 a norm.	Glattes *Pt*		Platin. *Pt*		*Ir*		*Au*	
	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^{IV}/V^{III}	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^{IV}/V^{III}	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^{IV}/V^{III}	EMK in Volt	ε_h in Volt für V^{IV}/V^{III}
Gesamtkonzentration an V: $^1/_4$ Grammatom V/Liter.								
3 norm.	0·296	+ 0·380	0·299	+ 0·377	0·292	+ 0·384	0·288	+ 0·388
1·25 norm.	0·344	+ 0·341	0·354	+ 0·331	0·343	+ 0·342	0·346	+ 0·340
0·75 norm.	0·377	+ 0·309	0·377	+ 0·309	0·375	+ 0·311	0·376	+ 0·310
Gesamtkonzentration an V: $^1/_{12}$ Grammatom V/Liter.								
3 norm.	0·294	+ 0·382	0·295	+ 0·381	0·292	+ 0·384	0·286	+ 0·391
1·25 norm.	0·344	+ 0·341	0·343	+ 0·342	0·336	+ 0·349	0·343	+ 0·342
0·75 norm.	0·370	+ 0·316	0·374	+ 0·312	0·372	+ 0·314	0·372	+ 0·314
Gesamtkonzentration an V: $^1/_{36}$ Grammatom V/Liter.								
3 norm.	0·294	+ 0·382	0·299	+ 0·377	0·290	+ 0·386	0·285	+ 0·390

konzentrationen sind diejenigen angegeben, die zur Herstellung der 0·25 Grammatome Vanadium enthaltenden Lösungen benutzt, und mit denen auch die geringeren Vanadiumkonzentrationen durch Verdünnen jener Lösungen hergestellt wurden.

Die Messungen an den schwefelsauren V^{III}/V^{II}-Lösungen boten dadurch Schwierigkeiten, dass diese Lösungen an allen bisher benutzten Elektrodenmetallen Wasserstoff entwickelten, dass also in ihnen das Verhältnis V^{III}/V^{II} im Verlaufe einer Messung stieg. Deshalb wurden diese Lösungen an einer Quecksilberelektrode untersucht, an der sie sich über längere Zeit unverändert hielten. Die EMK solcher Zellen stellte sich innerhalb 10 Minuten ein und bleibt dann mindestens 1 Stunde konstant. Die Ergebnisse sind in Übersicht 3 zusammengestellt.

Übersicht 3. Gleichgewichtspotentiale in der Kette
$^{-}Hg \mid V^{III}/V^{II}$ 50:50 in a norm. $H_2SO_4 \mid$
2 norm. bzw. 1 norm. H_2SO_4, $Hg_2SO_4 \mid Hg^{+}$. 18°.

	3 norm. H_2SO_4	0·75 norm. H_2SO_4	
	$^1/_4$ Grammatom V/Liter	$^1/_4$ Grammatom V/Liter	$^1/_{12}$ Grammatom V/Liter
EMK in Volt	0·893	0·885	0·882
ε_h in Volt für V^{III}/V^{II} .	— 0·217	— 0·199	— 0·196

Die mit V^{V}/V^{IV}- und mit V^{IV}/V^{III}-Lösungen gefundenen EMK zeigen für die gleiche Lösung an den benutzten Elektrodenmetallen nicht unerhebliche Abweichungen, deren Mass aber keine gesetzmässig wiederkehrenden Beziehungen zu den einzelnen Elektrodenmaterialien erkennen lassen. Anscheinend handelt es sich um Unvollkommenheiten der Gleichgewichtseinstellung. Bis zu dieser steigt für die V^{V}/V^{IV}-Lösungen der Betrag der EMK an, für die V^{IV}/V^{III}-Lösungen sinkt er, wie es der in beiden Fällen verschiedenen Lage des Potentials der Bezugelektrode zum Potential der Vanadinlösungen entspricht. Für die gleiche Lösung werden also im ersteren Falle die höchsten, im letzteren die niedrigsten der gemessenen Werte die wahrscheinlichsten sein. Die Einstellungsgeschwindigkeit der EMK erwies sich am platinierten Platin am grössten, am Golde am kleinsten; diese Unterschiede treten um so stärker hervor, je geringer die Vanadinkonzentration ist. Danach müsste man am platinierten Platin die wahrscheinlichsten Werte, am Golde, zumal in den verdünntesten

Vanadinlösungen gegenüber jenen, die grössten Abweichungen erwarten. Das ist aber durchaus nicht die Regel, die wahrscheinlichsten Werte der EMK, der höchsten Werte von ε_h, sind unregelmässig auf die einzelnen Elektrodenmetalle und Lösungen verteilt. Vermutlich stammen auch aus den Lösungen selbst noch gewisse Unsicherheiten in den Messungsergebnissen, die vielleicht durch die Einstellung der Gleichgewichte in den Lösungen bedingt sind. Daher darf es wohl als wahrscheinlich gelten, dass die Potentiale der Vanadinlösungen von den benutzten Ableitungselektroden unabhängig sind, und dass die Mittelwerte aller für die gleiche Lösung gefundenen Potentialwerte deren Gleichgewichtspotential am nächsten kommen. So erhält man die in Übersicht 4 zusammengestellten ε_h-Werte.

Übersicht 4.

Mittlere ε_h-Werte in Volt der 50:50-Vanadinlösungen bei 18°.

Konzentration der H_2SO_4	$^1/_4$ Atom V/Liter	$^1/_{12}$ Atom V/Liter	$^1/_{36}$ Atom V/Liter
	V^V/V^{IV}.		
3·0 norm.	+ 1·058	+ 1·060	+ 1·061
1·25 „	+ 1·012	+ 1·012	+ 1·012
0·75 „	+ 1·004	+ 1·003	+ 1·002
	V^{IV}/V^{III}.		
3·0 norm.	+ 0·382	+ 0·382	+ 0·384
1·25 „	+ 0·339	+ 0·343	—
0·75 „	+ 0·311	+ 0·314	—
	V^{III}/V^{II}.		
3·0 norm.	— 0·217	—	—
0·75 „	— 0·199	— 0·196	—

Von der Gesamtkonzentration des Vanadiums scheinen in den hier untersuchten Konzentrationsintervallen die Potentiale kaum beeinflusst zu sein. Dagegen sind sie von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig und werden, wenn diese steigt, für V^V/V^{IV} und V^{IV}/V^{III} edler, für V^{III}/V^{II} unedler.

Diese Abhängigkeit der beobachteten Potentiale ergibt sich aus der Art der Vorgänge, nach denen die Vanadinverbindungen elektromotorisch wirken. Nimmt man für diese Vorgänge in den beiden ersteren Lösungen im Einklange mit dem oben über die Natur der in diesen Lösungen vorwiegenden Stoffe Gesagten an, dass sie nach

$$V^VO_2^{\cdot}+2H^{\cdot}+\ominus \rightarrow V^{IV}O^{\cdot\cdot}+H_2O \quad (1)$$

$$V^{IV}O^{\cdot\cdot}+2H^{\cdot}+\ominus \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot}+H_2O \quad (2)$$

verlaufen, so ergeben sich folgende Beziehungen zwischen ε_h und der Zusammensetzung der Lösung:

$$\varepsilon_h' = \varepsilon_0' + 0{\cdot}058 \log \frac{a_{VO_2^{\cdot}}}{a_{VO^{\cdot\cdot}}} \cdot (a_{H^{\cdot}})^2$$

$$\varepsilon_h'' = \varepsilon_0'' + 0{\cdot}058 \log \frac{a_{VO^{\cdot\cdot}}}{a_{V^{\cdot\cdot\cdot}}} \cdot (a_{H^{\cdot}})^2 .$$

Hierin beziehen sich ε_h' und ε_0' auf Vorgang (1), ε_h'' und ε_0'' auf Vorgang (2). $a_{VO_2^{\cdot}}$, $a_{VO^{\cdot\cdot}}$, $a_{V^{\cdot\cdot\cdot}}$ und $a_{H^{\cdot}}$ bedeuten die Aktivitäten der durch die Indices angegebenen Ionenarten. Die Aktivitäten der Vanadinionen sind ganz unbekannt. Macht man die Annahme, dass bei gegebener Konzentration je zweier potentialbestimmender Wertigkeitsstufen des Vanadins das Verhältnis ihrer Aktivitäten von den bei unseren Messungen angewandten Schwefelsäurekonzentrationen nicht verändert wird, so kann man die dann sich ergebende Differenz zweier Potentiale der gleichen 50:50-Lösung bei zwei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen nach obigen Formeln berechnen und sie zur Prüfung der Zulässigkeit der gemachten Annahme mit dem gemessenen Werte vergleichen.

Diese Differenzen $\Delta\varepsilon$ der Potentiale, die die gleiche Vanadinlösung bei wechselnder Acidität gibt, wären unter unserer Annahme:

$$\Delta\varepsilon' = 0{\cdot}058 \log \left(\frac{a_{1H^{\cdot}}'}{a_{2H^{\cdot}}'}\right)^2 = 0{\cdot}116 \log \frac{a_{1H^{\cdot}}'}{a_{2H^{\cdot}}'},$$

bzw.

$$\Delta\varepsilon'' = 0{\cdot}058 \log \left(\frac{a_{1H^{\cdot}}''}{a_{2H^{\cdot}}''}\right)^2 = 0{\cdot}116 \log \frac{a_{1H^{\cdot}}''}{a_{2H^{\cdot}}''},$$

wenn $a_{1H^{\cdot}}'$ und $a_{2H^{\cdot}}'$ die Aktivitäten der Wasserstoffionen in zwei verschieden sauren 50:50-V^{V}/V^{IV}-Lösungen, $a_{1H^{\cdot}}''$ und $a_{2H^{\cdot}}''$ solche Aktivitäten für zwei verschieden saure 50:50-V^{IV}/V^{III}-Lösungen bezeichnen.

Die Aktivitäten der Wasserstoffionen sind gegeben durch $f_a \cdot c$, wenn f_a ihren Aktivitätskoeffizienten und c die Acidität der Lösung in Mol/Liter bezeichnet. Für f_a darf man die mittleren Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Schwefelsäurelösungen einsetzen, wie sie von Lewis und Randall[1]) aus den Aktivitäten der Schwefelsäurelösungen ermittelt sind. Wie oben dargetan, verringern sich die zur Herstellung der V^{V}-Lösung benutzten Schwefelsäurekonzentrationen durch die Vorgänge der Lösung und der Reduktion. In den für die Potentialmessungen benutzten 50:50-Lösungen ergibt sich

[1]) Lewis und Randall, Thermodynamics, S. 357.

auf 1 Atom V die Verminderung der Schwefelsäure für die V^{V}/V^{IV}-Lösung zu $^3/_4$ Mol H_2SO_4 und für die V^{IV}/V^{III}-Lösung zu $1^1/_4$ Mol H_2SO_4. Danach sind in den für die Potentialmessungen benutzten Lösungen dieser Verbindungsstufen die in der folgenden Übersicht angegebenen Konzentrationen an freier Schwefelsäure wahrscheinlich vorhanden; ihnen sind die aus den Angaben von Lewis und Randall sich durch graphische Interpolation ergebenden mittleren Aktivitätskoeffizienten dieser Schwefelsäurelösungen beigefügt.

Übersicht 5.

Zum Lösen von V_2O_5 angewandte Konzentration H_2SO_4	$^1/_4$ Atom/V		$^1/_{12}$ Atom/V		$^1/_{36}$ Atom/V	
	Wirkliche Konz. H_2SO_4 in Mol	f_a	Wirkliche Konz. H_2SO_4 in Mol	f_a	Wirkliche Konz. H_2SO_4 in Mol	f_a
V^{V}/V^{IV}						
3·0 norm. ∼ 1·50 mol.	1·31	0·15	1·437	0·15	1·469	0·15
1·25 norm. ∼ 0·625 mol.	0·435	0·18	0·562	0·175	0·594	0·17
0·75 norm. ∼ 0·375 mol.	0·185	0·25	0·312	0·21	0·344	0·21
V^{IV}/V^{III}						
3·0 norm. ∼ 1·50 mol.	1·19	0·15	1·40	0·15	1·465	0·15
1·25 norm. ∼ 0·625 mol.	0·315	0·21	0·52	0·175	0·59	0·17
0·75 norm. ∼ 0·375 mol.	0·065	0·35	0·27	0·23	0·34	0·21

Werden die mit den drei Aciditäten 3·0 norm., 1·25 norm. und 0·75 norm. hergestellten Lösungen mit A, B und C bezeichnet, so sieht man, dass für die V^{IV}/V^{III}-Lösungen C bei den höchsten Vanadinkonzentrationen die Gleichsetzung der Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure mit denen der Wasserstoffionen nicht mehr zulässig erscheint. Für die übrigen Lösungen gibt Übersicht 6 den Vergleich zwischen der Rechnung und den in Übersicht 4 zusammengestellten Beobachtungen.

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist meist eine nur grob angenäherte, zum Teil unbefriedigende, die Gültigkeit der für die Berechnung gemachten Voraussetzung, dass das Verhältnis der Aktivitäten der Vanadinverbindungen von der Schwefelsäurekonzentration unbeeinflusst bliebe, ist also ebenfalls meist nur eine angenäherte. Eine nähere Erörterung der Abweichungen verbietet sich bei unserer geringen Kenntnis des Zustandes in den Vanadinlösungen.

Übersicht 6.

Bezeichnung der Lösungen, zwischen denen $\Delta\varepsilon$ gemessen ist	$\Delta\varepsilon$	Gesamtkonzentration an V		
		$^1/_4$ Grammatom	$^1/_{12}$ Grammatom	$^1/_{36}$ Grammatom
		V^{V}/V^{IV}		
$A-B$	gef.	0·046 Volt	0·048 Volt	0·049 Volt
	ber.	0·046 „	0·039 „	0·039 „
$B-C$	gef.	0·008 „	0·009 „	0·010 „
	ber.	0·028 „	0·020 „	0·017 „
		V^{IV}/V^{II}		
$A-B$	gef.	0·043 Volt	0·039 Volt	—
	ber.	0·047 „	0.042 „	—
$B-C$	gef.	0·028 „	0·029 „	—
	ber.	0·054 „	0·019 „	—

Wenn vor geraumer Zeit R. LUTHER und A. C. MICHIE[1]) bei den Untersuchungen des elektromotorischen Verhaltens von Uranyl-Uranoverbindungen dieses auch bei Änderung der Schwefelsäurekonzentration zwischen 1·0 norm. und 0·1 norm. quantitativ mit dem nach der Gleichung

$$UO_2^{\cdot\cdot} + 4H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O$$

unter Zugrundelegung von aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelten $H^{\cdot}$-Konzentrationen zu erwartenden im Einklange fanden, so ist solche Übereinstimmung hier viel eher möglich, da die Ionen $UO_2^{\cdot\cdot}$ und $U^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ wohl als die einzigen anzusehen sind, in denen in den Uranlösungen die beiden Wertigkeitsstufen auftreten und deshalb in ihrem Konzentrationsverhältnis von der Acidität der Lösung viel weniger beeinflussbar sein müssen als die Vanadinionen, von denen in den höheren Wertigkeitsstufen mehrere Hydrolysenprodukte bestehen können.

Die Ergebnisse unserer Messungen an den Vanadinverbindungen können also für deren höhere Wertigkeitsstufen nur dartun, dass deren elektromotorisches Verhalten ähnlich wie das anderer höherwertiger Kationenbildner durch deren Hydrolysenprodukte bestimmt ist, und daher ihre Potentiale von steigender Wasserstoffionenkonzentration beträchtlich nach der edleren Seite verschoben werden.

Für die Potentiale der V^{III}/V^{II}-Lösung sollte man, da hierbei nur sauerstofffreie Ionen nach

$$V^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow V^{\cdot\cdot} + \ominus$$

[1]) R. LUTHER und A. C. MICHIE, Z. Elektrochem. 14, 826. 1908.

sich elektromotorisch betätigen, eine Unabhängigkeit des Potentials von der Säurekonzentration annehmen. Wenn im Gegensatz hierzu das Potential mit steigender Acidität ein weniger unedler wird, so rührt dies — ganz wie bei dem analogen Fall der Ferri-Ferropotentiale[1]) — daher, dass durch die Anionen der Schwefelsäure die grössere Neigung zur Komplexbildung bei der höheren Wertigkeitsstufe unterstützt wird.

4. Der Verlauf der elektrolytischen Reduktion der Vanadinlösungen.

Die Arbeitsweise für die Untersuchung des Verlaufs der elektrolytischen Reduktion der Vanadinlösungen bestand darin, dass wie bei der Untersuchung der Molybdänlösungen einerseits der zeitliche Verlauf der Reduktion bei konstanter Stromdichte, also die Zeit- (bzw. Strommenge-) Potentialkurve ermittelt, und andererseits Stromdichtepotentialkurven aufgenommen wurden.

Ergänzt wurden diese Arbeitsweisen hier noch durch die Verfolgung des zeitlichen Potentialganges, in dem eine polarisierte Elektrode nach Stromunterbrechung auf ihr Gleichgewichtspotential zurückkehrt. Dadurch kann, wie ERICH MÜLLER und J. STSCHERBAKOW[2]) gezeigt haben, auch da, wo andere Verfahren versagen, festgestellt werden, ob und in welchem Grade die Oberfläche der arbeitenden Elektrode sich während der Polarisierung mit einem Fremdstoffe überzogen hat.

Auch die Versuchsanordnungen für diese Zwecke waren die gleichen wie bei der Untersuchung der Molybdänlösungen. Für die Zeitpotentialkurven wurde in einem mit Gummistopfen abgedichteten, zylindrischen Gefässe gearbeitet, in dessen Achse sich eine als Anodenraum dienende kleine Tonzelle befand; sie war von einer zylindrischen WINKLERschen Drahtnetzkathode umgeben, deren wirksame Oberfläche 50 cm^2 betrug; ausserhalb von dieser, im „Stromschatten", war eine $1 \times 2\ cm^2$ grosse, stromlos gehaltene Hilfselektrode aus glattem Platinblech angeordnet, an der das Gleichgewichtspotential der Lösung verfolgt werden konnte, nachdem sie vor jedem Versuche gereinigt und ausgeglüht war; unterhalb der Anodenzelle lief ein Flügelrührer mit 1000 Umdrehungen in der Minute, der die Konzentration im Kathodenraum gleichmässig hielt. Das Volumen der Katholyten betrug stets 90 cm^3.

---

[1]) S. R. CARTER und F. H. CLEWS, J. chem. Soc. London **125**, 1880. 1924.

[2]) ERICH MÜLLER und J. STSCHERBAKOW, Z. Elektrochem. **35**, 222. 1929.

Die Stromdichtepotentialkurven wurden in der von B. Diethelm und F. Foerster[1]) bei der Untersuchung der Titanlösungen benutzten Arbeitsweise bestimmt. Dabei wurden für die verschiedenen Reduktionsvorgänge die 50:50-Lösungen der bei ihnen verschwindenden und entstehenden Wertigkeitsstufen des Vanadiums untersucht in einem rechteckigen Gefäss zwischen frei einander gegenüberstehenden Elektroden, wobei gegen die Kathode die waagerecht umgebogene Mündung des zur Bezugselektrode führenden Heberrohres gedrückt war. Das Volumen des Elektrolyten betrug für diese Versuche stets 100 cm³.

Zur Verfolgung der Unterbrechungspotentiale diente die unveränderte Anordnung, unter der die Elektrode polarisiert war.

In allen Fällen befanden sich die Elektrolysiergefässe in einem Thermostaten, in dem die Untersuchungstemperatur innerhalb von 1° konstant gehalten wurde. Für die Potentialmessungen dienten wie für die Bestimmung der Gleichgewichtspotentiale Mercurosulfatbezugselektroden, die je nach der Acidität der Vanadinlösung 2 norm. H_2SO_4 oder 1 norm. H_2SO_4 als Elektrolyten enthielten. Die Vanadinlösungen waren die beiden oben beschriebenen, für deren Herstellung aus V_2O_5 1·25 norm. H_2SO_4 bzw. 3 norm. H_2SO_4 benutzt waren; in bezug auf Vanadium war die Konzentration stets 0·25 Grammatom V/Liter.

Für die Angabe der Versuchsergebnisse wird es genügen, die aus den gemessenen EMK ermittelten Kathodenpotentiale als ε_h-Werte anzuführen; im folgenden werden für bestimmte Arbeitsbedingungen zunächst die Ergebnisse zusammengestellt und durch Kurvenzeichnungen veranschaulicht, um dann zusammenfassend besprochen zu werden.

a) Kennzeichnung einer weitgehend reversibel verlaufenden kathodischen Reduktion am Beispiel $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$.

Da bei den Vorarbeiten von Zorn die Reduktion der Vanadinlösungen am platinierten Platin sich zum Teil als frei von stärkerer Polarisation erwiesen hatte, war es erwünscht, zum Vergleich einen analog unter Ladungsänderung vor sich gehenden Reduktionsverlauf näher zu kennen, der als tunlich weitgehend polarisationsfrei bekannt war. Als solcher kam der Vorgang der kathodischen Reduktion von einfachen Ferrisalzen in Betracht. Der dazu benutzte Elektrolyt wurde dadurch gewonnen, dass umkristallisierter Eisenvitriol zu etwa $^1/_4$ Grammatom Fe in 3 norm. H_2SO_4 gelöst und anodisch vollständig

[1]) B. Diethelm und F. Foerster, Z. physikal. Ch. **62**, 129. 1908.

bzw. zur Hälfte zu Ferrisulfat oxydiert wurde; an Hand der Analyse wurde dann die Lösung unter Zugabe von 3 norm. H_2SO_4 genau auf 0·25 Grammatom Fe/Liter eingestellt. An platiniertem und an glattem Platindrahtnetz wurde der zeitliche Verlauf der Reduktion der Ferrisulfatlösung, an platiniertem und an glattem Platinblech die Stromdichtepotentialkurve für die 50:50-Fe^{III}/Fe^{II}-Lösung ermittelt.

0·25 atomare Fe^{III}-Lösung, 3 norm. H_2SO_4. 18°. $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$.
$D_k = 0{\cdot}004$ Amp./cm². Stromstärke 0·2 Amp.

Versuch 1.

Kathode: platiniertes Drahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der	
Std.	Min.	Netz-elektrode	Hilfs-elektrode
	1	+ 0·727	+ 0·811
	3	+ 0·716	+ 0·762
	6	+ 0·707	+ 0·745
	30	+ 0·683	+ 0·704
1	30	+ 0·657	+ 0·672
2	30	+ 0·586	+ 0·620
2	45	+ 0·531	+ 0·592
3		− 0·035	+ 0·573
3	15	− 0·059	+ 0·564

Versuch 2.

Kathode: glattes Platindrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der	
Std.	Min.	Netz-elektrode	Hilfs-elektrode
	1	+ 0·702	+ 0·803
	3	+ 0·694	+ 0·760
	6	+ 0·683	+ 0·741
	15	+ 0·672	+ 0·721
	30	+ 0.663	+ 0·704
1	30	+ 0·616	+ 0·672
2	30	+ 0·544	+ 0·622
2	45	+ 0·508	+ 0·594
3		+ 0·042	+ 0·577
3	1	− 0·0201	+ 0·573
3	15	− 0·0342	+ 0·551

Versuch 3.

0·25 atomar an Fe. 50:50-Lösung Fe^{III}/Fe^{II}.

Platiniertes Kathodenblech.

D_k in Amp./cm²	ε_h in Volt aufsteigend	absteigend
0	+ 0·677	—
0·1 · 10⁻⁴	+ 0·675	+ 0·677
0.2 · 10⁻⁴	+ 0·673	+ 0·677
0·4 · 10⁻⁴	+ 0·673	+ 0·675
0·8 · 10⁻⁴	+ 0·673	+ 0·673
1·6 · 10⁻⁴	+ 0·671	+ 0·673
3·2 · 10⁻⁴	+ 0·671	+ 0·673
6·4 · 10⁻⁴	+ 0·673	+ 0·671
13·0 · 10⁻⁴	+ 0·671	+ 0·670
26·0 · 10⁻⁴	+ 0·668	+ 0·668
50·0 · 10⁻⁴	+ 0·663	+ 0·663
100·0 · 10⁻⁴	+ 0·652	—

Versuch 4.

0·25 atomar an Fe. 50:50-Lösung Fe^{III}/Fe^{II}.

Glattes Platinblech.

D_k in Amp./cm²	ε_h in Volt aufsteigend	absteigend
0	+ 0·676	—
0·1 · 10⁻⁴	+ 0·670	+ 0·672
0·2 · 10⁻⁴	+ 0·668	+ 0·670
0·4 · 10⁻⁴	+ 0·668	+ 0·668
0·8 · 10⁻⁴	+ 0·663	+ 0·663
1·6 · 10⁻⁴	+ 0·661	+ 0·659
3.2 · 10⁻⁴	+ 0·655	+ 0·653
6·4 · 10⁻⁴	+ 0·643	+ 0·641
13·0 · 10⁻⁴	+ 0·604	+ 0·606
26·0 · 10⁻⁴	+ 0·575	+ 0·571
50·0 · 10⁻⁴	+ 0·532	+ 0·530
100·0 · 10⁻⁴	+ 0·494	—

Die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 sind durch die Kurvenzeichnungen Fig. 1, die der Versuche 3 und 4 durch Fig. 2 veranschaulicht: in der ersten sind, wie es im folgenden bei den Zeitpotentialkurven

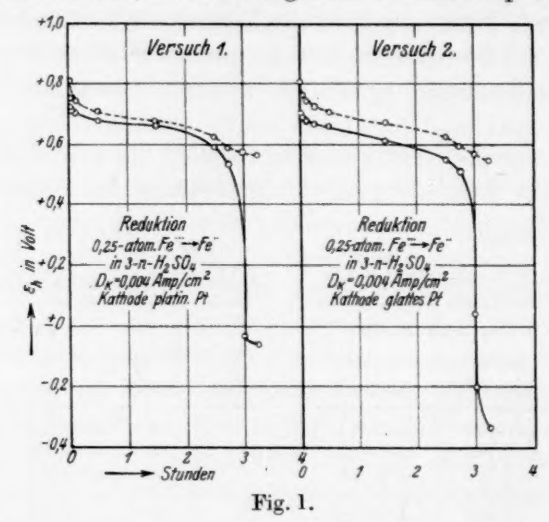


Fig. 1.

immer geschehen wird, die Potentiale der polarisierten Elektrode durch die ausgezogenen, die der stromlosen Hilfselektrode durch die gestrichelten Kurven dargestellt. In Fig. 2 bezieht sich die gestrichelte Kurve auf die platinierte, die ausgezogene auf die glatte Kathode; die Pfeile bezeichnen die Richtung, nach der die Stromdichte geändert wurde.

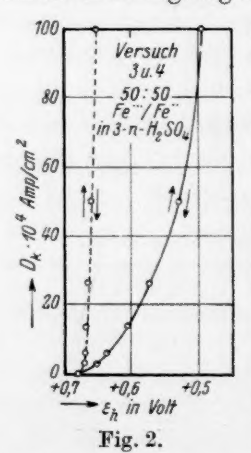


Fig. 2.

Diese Versuche zeigen das typische Verhalten eines sehr nahe reversiblen, nur unter Konzentrationspolarisation verlaufenden Reduktionsvorganges: am glatten Platin ist die Polarisation entsprechend der stärkeren Konzentrationsänderung in der Diffusionsschicht an der Kathode ein wenig grösser als an platinierter Kathode, daher ist dort der Abstand der Kurven etwas grösser als hier und der Anstieg der Stromdichtepotentialkurve etwas weniger steil als am glatten Platin. Die weitgehende Übereinstimmung der Potentiale bei Aufgang und Rückgang der Stromdichte kennzeichnet ebenfalls den reversiblen Reduktionsverlauf.

Bemerkenswert ist es, dass die Potentiale der Hilfselektrode am Anfang und am Ende der Reduktion etwas weiter von denen der polarisierten Elektrode sich entfernen als in der Mitte des Reduktionsverlaufes; dort ist der Abstand im Konzentrationsverhältnis Fe^{III}/Fe^{II} dicht an der Kathode von dem im übrigen Elektrolyten verhältnismässig am grössten.

b) Der Verlauf der Reduktion $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$ an platinierter Kathode.

Da das Potential der V^{III}/V^{II}-Lösung in der Nähe von $\varepsilon_h = -0{\cdot}2$ Volt liegt, die Wasserstoffentwicklung schon aus 1 norm. H_2SO_4 am platinierten Platin aber ein weit edleres Potential beansprucht, kann an solcher Kathode, wie oben schon erwähnt, eine Vanadiumlösung nicht über die V^{III}-Stufe hinaus reduziert werden. Der Verlauf der bis zu dieser verlaufenden Reduktion wird für das platinierte Drahtnetz durch die folgenden Versuche dargetan.

I. 0·25 atomare Lösung $V^{V} \rightarrow V^{IV} - V^{III}$, 1·25 norm. H_2SO_4.
Platiniertes Drahtnetz.

Versuch 5.

$D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm².
Stromstärke 0·1 Amp. 18°.

Zeit nach Beginn Std.	Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	Hilfselektrode
	1	+ 1·072	+ 1·125
	15	+ 1·063	+ 1·087
1		+ 1·044	+ 1·054
3		+ 1·005	+ 1·012
5		+ 0·949	+ 0·966
5	30	+ 0·926	+ 0·941
6		+ 0·390	+ 0·872
6	30	+ 0·351	+ 0·435
7		+ 0·334	+ 0·388
10		+ 0·261	+ 0·319
11		+ 0·222	+ 0·298
11	30	+ 0·185	+ 0·269
12		+ 0·026	+ 0·153
12	15	− 0·019	− 0·008
13		− 0·021	− 0·013

Versuch 6.

$D_k = 0{\cdot}004$ Amp./cm².
Stromstärke 0·2 Amp. 18°.

Zeit nach Beginn Std.	Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	Hilfselektrode
	1	+ 1·057	+ 1·134
	3	+ 1·054	+ 1·108
	15	+ 1·042	+ 1·072
	30	+ 1·037	+ 1·054
1	30	+ 0·996	+ 1·007
2	30	+ 0·943	+ 0·964
2	45	+ 0·883	+ 0·932
3		+ 0·362	+ 0·859
3	30	+ 0·302	+ 0·382
4	30	+ 0·244	+ 0·345
5	30	+ 0·160	+ 0·293
5	45	+ 0·106	+ 0·274
6		− 0·014	− 0·003
6	15	− 0·028	− 0·014
6	30	− 0·027	− 0·018

Versuch 7.
50 : 50-Lösung V^{V}/V^{IV}. 18°.

D_k in Amp./cm²	ε_h in Volt aufsteigend	ε_h in Volt absteigend
0	+ 1.021	+ 1.021
$0.1 \cdot 10^{-4}$	+ 1.019	+ 1.019
$0.2 \cdot 10^{-4}$	+ 1.017	+ 1.019
$0.4 \cdot 10^{-4}$	+ 1.017	+ 1.019
$0.8 \cdot 10^{-4}$	+ 1.017	+ 1.017
$1.6 \cdot 10^{-4}$	+ 1.015	+ 1.017
$3.2 \cdot 10^{-4}$	+ 1.015	+ 1.015
$6.4 \cdot 10^{-4}$	+ 1.015	+ 1.013
$13.0 \cdot 10^{-4}$	+ 1.010	+ 1.006
$26.0 \cdot 10^{-4}$	+ 1.004	+ 1.000
$50.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.995	+ 0.993
$100.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.978	—

Versuch 8.
50 : 50-Lösung V^{IV}/V^{III}. 18°.

D_k in Amp./cm²	ε_h in Volt aufsteigend	ε_h in Volt absteigend
0	+ 0.353	+ 0.351
$0.1 \cdot 10^{-4}$	+ 0.346	+ 0.344
$0.2 \cdot 10^{-4}$	+ 0.335	+ 0.331
$0.4 \cdot 10^{-4}$	+ 0.327	+ 0.327
$0.8 \cdot 10^{-4}$	+ 0.305	+ 0.303
$1.6 \cdot 10^{-4}$	+ 0.281	+ 0.277
$3.2 \cdot 10^{-4}$	+ 0.253	+ 0.250
$6.4 \cdot 10^{-4}$	+ 0.211	+ 0.214
$13.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.170	+ 0.175
$26.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.129	+ 0.138
$50.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.094	+ 0.101
$100.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.073	—

Versuch 9.
50 : 50-Lösung V^{IV}/V^{III}. 0°.

D_k in Amp./cm²	ε_h in Volt aufsteigend	ε_h in Volt absteigend
0	+ 0.359	+ 0.355
$0.1 \cdot 10^{-4}$	+ 0.346	+ 0.340
$0.2 \cdot 10^{-4}$	+ 0.334	+ 0.329
$0.4 \cdot 10^{-4}$	+ 0.322	+ 0.312
$0.8 \cdot 10^{-4}$	+ 0.305	+ 0.296
$1.6 \cdot 10^{-4}$	+ 0.279	+ 0.270
$3.2 \cdot 10^{-4}$	+ 0.236	+ 0.230
$6.4 \cdot 10^{-4}$	+ 0.181	+ 0.178
$13.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.128	+ 0.124
$26.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.059	+ 0.062
$50.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.009	+ 0.009
$100.0 \cdot 10^{-4}$	− 0.026*)	—

Versuch 10.
50 : 50-Lösung V^{IV}/V^{III}. 60°.

D_k in Amp./cm²	ε_h in Volt aufsteigend	ε_h in Volt absteigend
0	+ 0.332	+ 0.325
$0.1 \cdot 10^{-4}$	+ 0.321	+ 0.312
$0.2 \cdot 10^{-4}$	+ 0.312	+ 0.306
$0.4 \cdot 10^{-4}$	+ 0.304	+ 0.300
$0.8 \cdot 10^{-4}$	+ 0.302	+ 0.300
$1.6 \cdot 10^{-4}$	+ 0.302	+ 0.300
$3.2 \cdot 10^{-4}$	+ 0.297	+ 0.297
$6.4 \cdot 10^{-4}$	+ 0.291	+ 0.291
$13.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.284	+ 0.280
$26.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.267	+ 0.260
$50.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.241	+ 0.239
$100.0 \cdot 10^{-4}$	+ 0.213	—

*) Beginnende Wasserstoffentwicklung.

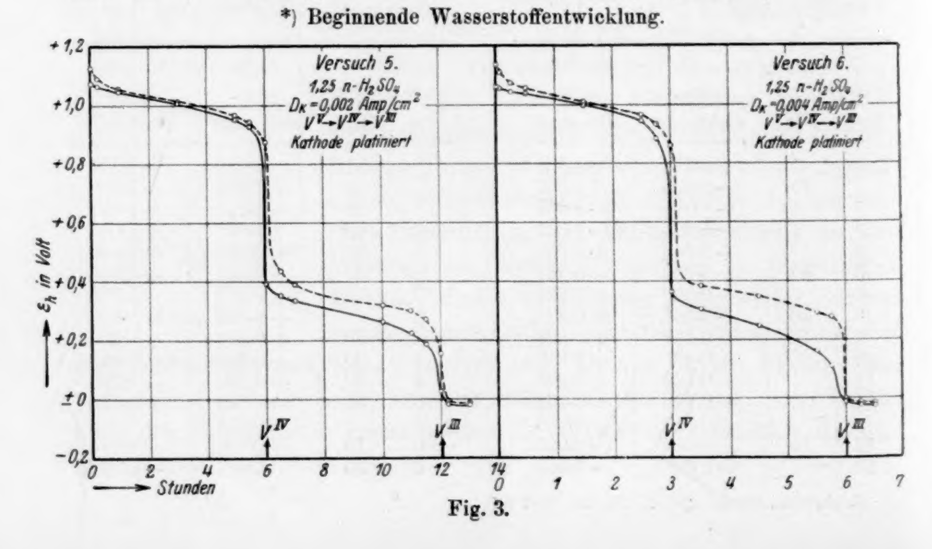


Fig. 3.

Die Ergebnisse der Versuche 5 und 6 sind durch die Kurven der Fig. 3 veranschaulicht. Dabei sind, wie für Fig. 1 als Abszissen die Beobachtungszeiten angegeben, aber der Massstab der Abszissen ist der angewandten Stromstärke angepasst, so dass die Einheit des Massstabes der gleichen Strommenge entspricht, die Kurven also unter sich ohne weiteres vergleichbar sind. In solcher Weise sind auch die später angeführten Stromzeitkurven gezeichnet. Fig. 4 veranschaulicht die Ergebnisse der Versuche 7 bis 10; die Pfeile geben wieder nach ihrer Richtung an, ob bei aufsteigender oder bei absteigender Stromdichte gemessen wurde.

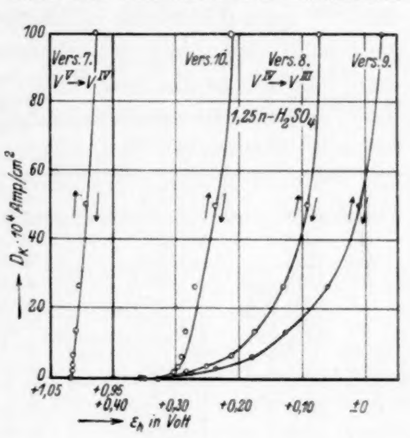


Fig. 4.

II. 0·25 atomare Lösung $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$. 3·0 norm. H_2SO_4.
Platiniertes Drahtnetz.

Versuch 11.
$D_k = 0{\cdot}004$ Amp./cm².
Stromstärke 0·2 Amp. 18°.

Zeit nach Beginn Std.	Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	Hilfselektrode
	1	+ 1·102	+ 1·173
	7	+ 1·089	+ 1·140
	30	+ 1·076	+ 1·095
1	30	+ 1·042	+ 1·055
2	30	+ 1·005	+ 1·016
2	45	+ 0·979	+ 1·003
3		+ 0·480	+ 0·932
3	8	+ 0·407	+ 0·592
3	30	+ 0·386	+ 0·450
4	30	+ 0·338	+ 0·407
5	30	+ 0·282	+ 0·366
5	45	+ 0·240	+ 0·338
6		+ 0·007	+ 0·030
6	15	− 0·014	− 0·006
6	30	− 0·016	− 0·008

Versuch 12.
$D_k = 0{\cdot}004$ Amp./cm².
Stromstärke 0·2 Amp. 0°.

Zeit nach Beginn Std.	Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	Hilfselektrode
	1	+ 1·127	+ 1·170
	3	+ 1·110	+ 1·163
	9	+ 1·091	+ 1·125
	30	+ 1·050	+ 1·103
1	30	+ 1·018	+ 1·069
2	30	+ 0·975	+ 1·033
2	45	+ 0·811	+ 0·936
3		+ 0·289	+ 0·817
3	15	+ 0·232	+ 0·441
3	30	+ 0·193	+ 0·396
4		+ 0·154	+ 0·379
4	30	+ 0·123	+ 0·360
5		+ 0·087	+ 0·343
5	30	+ 0·062	+ 0·330
5	45	+ 0·035	+ 0·247
6		− 0·040	− 0·028

Bei den folgenden Stromdichtepotentialmessungen ergab sich, wie bei Versuch 7 bis 10, sehr nahe Übereinstimmung der Potential-

werte bei aufsteigender und absteigender Stromdichte, so dass der Kürze wegen nur die ersteren angeführt werden sollen.

D_k in Amp./cm²	Versuch 13	Versuch 14	Versuch 15	Versuch 16
	50:50-Lösung V^{V}/V^{IV}. 18°	50:50-Lösung V^{IV}/V^{III}. 18°		
	platiniertes Blech ε_h in Volt	platiniertes Blech ε_h in Volt	stark platiniertes Blech ε_h in Volt	platiniertes Drahtnetz ε_h in Volt
0	+ 1·058	+ 0·378	+ 0·378	+ 0·376
0·1 · 10⁻⁴	+ 1·056	+ 0·372	+ 0.363	—
0·2 · 10⁻⁴	+ 1·056	+ 0·367	+ 0·348	—
0·4 · 10⁻⁴	+ 1·056	+ 0·341	+ 0·333	+ 0·357
0·8 · 10⁻⁴	+ 1·050	+ 0·313	+ 0·314	+ 0·348
1·6 · 10⁻⁴	+ 1·050	+ 0·274	+ 0·290	+ 0·329
3·2 · 10⁻⁴	+ 1·052	+ 0·223	+ 0·254	+ 0·309
6·4 · 10⁻⁴	+ 1·052	+ 0·178	+ 0·225	+ 0·290
13·0 · 10⁻⁴	+ 1·048	+ 0·126	+ 0·204	+ 0·277
26·0 · 10⁻⁴	+ 1·041	+ 0·078	+ 0·186	+ 0·255
50·0 · 10⁻⁴	+ 1·025	+ 0·037	+ 0·168	+ 0·242
100·0 · 10⁻⁴	+ 1·008	+ 0·019	+ 0·154	+ 0·223

Versuch 11 und 12 wurde durch Fig. 5, Versuch 13 bis 16 durch Fig. 6 veranschaulicht.

Die Zeitpotentialkurven in Fig. 3 und 5 zeigen, dass bei $D_k = 0{\cdot}002$ bis 0·004 Amp./cm² dem Vorgange $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ sprungweise der Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ folgt, und zwar bei 18° dann, wenn praktisch V^{V} verschwunden ist. Die Zeiten, zu denen dies nach der angewandten

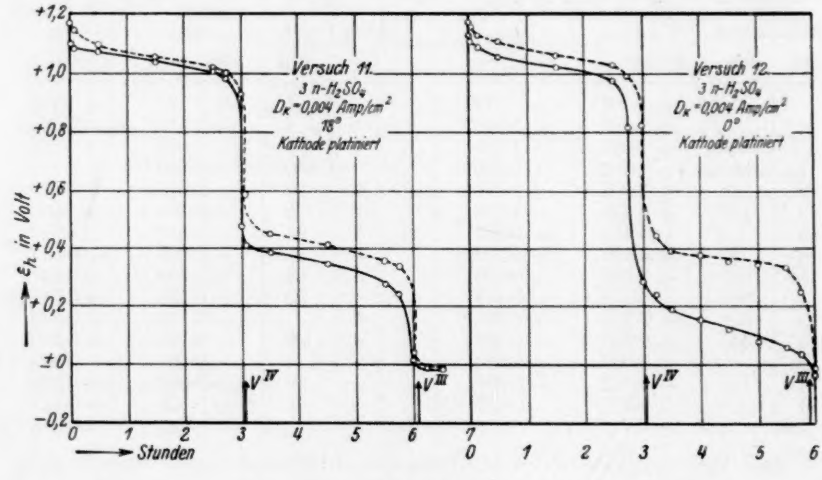


Fig. 5.

Stromstärke zu erwarten ist, sind in den Figuren durch Marken bezeichnet: die Potentialkurve stürzt im Augenblick, in dem $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ beendet ist, auf die Beträge herab, bei denen der folgende Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ möglich wird, und bleibt etwa bei diesen, bis auch V^{IV} verschwunden ist, und nun die Wasserstoffentwicklung den Kathodenvorgang ausmacht. Der Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ verläuft bei 18° am platinierten Platin unter so geringer Polarisation, dass er als völlig reversibel anzusprechen ist und durchaus darin dem Vorgange $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ gleicht. Bei 0° zeigt Versuch 12 am Ende von Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ eine geringe Verzögerung. Die leichte Reduzierbarkeit eines sauerstoffhaltigen Kations ist hier um so bemerkenswerter, als saure Molybdänsäurelösungen auch am platinierten Platin nur unter erheblicher Polarisation reduziert werden. Dagegen zeigt Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ einen erheblich grösseren Abstand zwischen Arbeits- und Hilfselektrode als der voraufgehende Vorgang, und die in diesem Abstande zum Ausdruck kommende Polarisation wird durch Steigerung der Stromdichte erhöht. Dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ stehen also auch am platinierten Platin merkliche Reduktionswiderstände entgegen, die die Polarisation über die Beträge der Konzentrationspolarisation hinaus steigern. Änderung der Schwefelsäurekonzentration beeinflusst diese Erscheinung nicht.

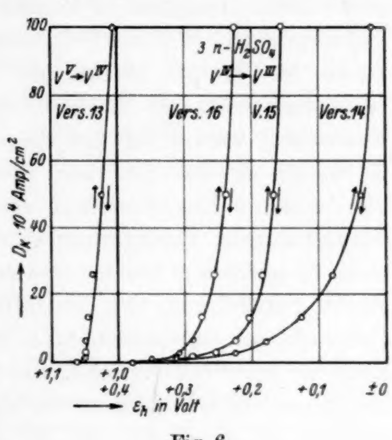


Fig. 6.

Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit beider Reduktionsvorgänge tritt auch in den Stromdichtepotentialkurven hervor: diejenigen für Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ verlaufen bei 18° und bei beiden benutzten Schwefelsäurekonzentrationen so steil aufwärts wie die des Vorganges $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$. Anders die Stromdichtepotentialkurven des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$; sie sind wesentlich gestreckter als die jener Vorgänge und erweisen sich als erheblich temperaturabhängig, während die grosse Steilheit der ersteren Kurven jedenfalls bei Temperatursteigerung keiner nennenswerten Steigerung mehr fähig ist. Die Messungen der Stromdichtepotentialkurven sind freilich mit denen der Zeitpotentialkurven nicht ganz streng vergleichbar, denn diese

sind am platinierten Drahtnetz, jene an platiniertem Platinblech ermittelt, und auch bei gleicher, auf gleiche wirksame Fläche bezogener Stromdichte ist erfahrungsgemäss[1]) die Konzentrationspolarisation am kompakten Blech für den gleichen Vorgang erheblich grösser als am Drahtnetz. Darum erscheint die Polarisation für gleiche Stromdichte und Elektrolytkonzentration aus den Stromdichtepotentialkurven erheblich höher als aus den Zeitpotentialkurven. Wenngleich dadurch der grosse Unterschied im Verlaufe der beiden Reduktionsvorgänge, wie er aus den Kurven der Fig. 4 für die gleiche Elektrodenart hervortritt, unberührt bleibt, so war es doch erwünscht, eine tunlich weitgehende Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Stromdichtepotential- und der Zeitpotentialmessungen zu erreichen. Deshalb wurde in Versuch 16 für den Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{V}$ die Stromdichtepotentialkurve auch an einem etwa gleich engmaschigen, platinierten Drahtnetz, wie es die bei den Zeitpotentialmessungen angewandte Netzelektrode ist, bestimmt. In der Tat ergab sich jetzt ein sehr viel steilerer Kurvenverlauf als am kompakten, mit der üblichen samtschwarzen Platinierung versehenen Platinblech, wie er bei Versuch 14 gefunden wurde, und wie er (Versuch 15) durch besonders starke Platinierung der Platinblechkathode dem an der Drahtnetzelektrode sich ergebenden noch etwas angenähert werden kann. Aber auch im günstigsten Falle, am platinierten Drahtnetz, verläuft die Stromdichtepotentialkurve des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ noch viel weniger steil als die des Vorganges $V^{V} \rightarrow V^{IV}$. Über das Vorhandensein von Hemmungen, die jenem Vorgange, zum Unterschiede von diesem, schon an platinierter Platinkathode entgegenstehen, kann kein Zweifel bestehen. Bei 0° sind diese an platiniertem Platinblech so bedeutend, dass es dann am platinierten Platinblech in der mit 1·25 norm. H_2SO_4 hergestellten Lösung bei $D_k = 0{\cdot}01$ Amp./cm² zur Wasserstoffentwicklung kam, und diese in der mit 3·0 norm. H_2SO_4 hergestellten 50:50-V^{IV}/V^{III}-Lösung bei einem hier nicht näher beschriebenen Versuche schon bei den kleinsten Stromdichten einsetzte.

c) Der Verlauf der Reduktion $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$ an glatter Platindrahtnetzkathode.

Die am platinierten Drahtnetz dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ entgegenstehenden Reduktionswiderstände werden am glatten Platin so stark, dass dieser Vorgang gewöhnlich von starker Wasserstoffentwicklung

[1]) P. Prausnitz, Z. Elektrochem. 18, 1025. 1912.

begleitet wird. Das hat einerseits zur Folge, dass, da die Überspannung des Wasserstoffs am glatten Platin das Kathodenpotential über $\varepsilon_h = -0{\cdot}20$ Volt hinaus unedler machen kann, jetzt auch der Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$ möglich wird, und andererseits, dass der Verlauf des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ nicht mehr eindeutig durch das dabei erreichte Kathodenpotential gekennzeichnet werden kann, sondern dass dessen Bestimmung durch die Ermittlung des Umfanges, den dabei die Wasserstoffentwicklung annimmt, ergänzt werden muss. Deshalb wurde jetzt bei der Bestimmung der Zeitpotentialkurven der Reduktionsvorgänge auch die Stromausbeute an freiem Wasserstoff ermittelt, indem dessen jeweilige Menge mit derjenigen verglichen wurde, die aus einem, im gleichen Thermostaten mit der Elektrolysierzelle stehenden kleinen Knallgascoulometer vom Strome entwickelt wurde. Die Gase wurden innerhalb der Zeiten zwischen zwei Potentialmessungen aufgefangen; bei der Wiedergabe der Versuche wurden die Ergebnisse der Gasuntersuchung zu den Zeiten angegeben, bei denen sie beendet waren.

I. Zeitlicher Verlauf der Vorgänge $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$.

Versuch 17.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. Glattes Platindrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoffentwicklung		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·828	+ 1·130	—	—	100
	6	+ 0·760	+ 1·110	—	—	—
	15	+ 0·731	+ 1·098	—	—	—
	30	+ 0·710	+ 1·079	—	—	—
1		+ 0·700	+ 1·060	—	—	—
3		+ 0·663	+ 1·020	—	—	—
5		+ 0·605	+ 0·974	—	—	—
5	30	+ 0·569	+ 0·951	—	—	—
6		+ 0·187	+ 0·850	—	—	100
6	4	— 0·248	+ 0·217	—	—	—
6	15	— 0·292	+ 0·182	8·8	6·1	30·5
6	30	— 0·332	+ 0·182	12·6	6·9	45·0
7		— 0·335	+ 0·193	22·3	10·4	53·5
9		— 0·330	+ 0·214	44·2	15·1	66·0
11		— 0·318	+ 0·214	44·0	12·4	72·0
13		— 0·312	+ 0·193	46·1	9·9	78·5
15		— 0·333	+ 0·159	40·8	6·7	83·5
16		— 0·355	+ 0·135	46·0	6·5	86·0
17		— 0·374	+ 0·109	44·0	6·5	85·0

Versuch 18.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·004$ Amp./cm². Stromstärke 0·2 Amp. 18°. Glattes Platindrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoffentwicklung		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·847	+ 1·143	—	—	100
	7	+ 0·765	+ 1·104	—	—	—
	30	+ 0·633	+ 1·059	—	—	—
1	30	+ 0·538	+ 1·018	—	—	—
2	30	+ 0·377	+ 0·970	—	—	—
2	45	+ 0·350	+ 0·955	—	—	—
3		— 0·168	+ 0·845	—	—	100
3	3	— 0·287	+ 0·154	—	—	—
3	8	— 0·325	+ 0·111	7·2	3·6	50·0
3	15	— 0·432	+ 0·110	10·8	6·8	37·0
3	30	— 0·476	+ 0·143	22·0	15·7	28·5
4	30	— 0·508	+ 0·200	47·5	25·4	46·5
5	30	— 0·514	+ 0·204	46·8	18·9	59·5
6	30	— 0·506	+ 0·225	46·9	15·8	66·0
7	30	— 0·506	+ 0·186	49·1	14·6	70·0
8		— 0·506	+ 0·112	47·3	13·2	72·0
8	30	— 0·504	— 0·074	50·0	13·3	73·5
9		— 0·519	— 0·174	24·6	6·7	73·0
10		— 0·564	— 0·224	43·0	14·6	66·0

Versuch 18a.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·004$ Amp./cm². Stromstärke 0·2 Amp. 18°. Glattes Platindrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoffentwicklung		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·849	+ 1·141	—	—	100
	7	+ 0·758	+ 1·102	—	—	—
	15	+ 0·682	+ 1·080	—	—	—
	30	+ 0·600	+ 1·063	—	—	—
1	30	+ 0·505	+ 1·016	—	—	—
2	30	+ 0·354	+ 0·970	—	—	—
2	45	+ 0·276	+ 0·957	—	—	—
3		— 0·278	+ 0·745	—	—	100
3	3	— 0·363	+ 0·245	—	—	—
3	8	— 0·380	+ 0·133	8·0	2·8	65·0
3	15	— 0·386	+ 0·135	11·3	5·1	55·0
3	30	— 0·422	+ 0·232	22·0	12·2	44·5
4		— 0·457	+ 0·278	21·8	13·6	37·5
5		— 0·478	+ 0·278	41·8	21·6	48·5
6		— 0·468	+ 0·265	21·8	9·1	58·5
7		— 0·459	+ 0·237	46·5	16·8	64·0
7	30	— 0·454	+ 0·202	43·9	15·1	65·5
8		— 0·450	+ 0·110	47·2	14·9	68·5
8	30	— 0·450	— 0·045	45·7	13·8	70·0
9		— 0·465	— 0·160	46·5	13·0	72·0
9	30	— 0·481	— 0·184	45·6	13·2	71·0

Versuch 19.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. Glattes Platindrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoffentwicklung		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·892	+ 1·169	—	—	100
	6	+ 0·833	+ 1·142	—	—	—
	12	+ 0·820	+ 1·131	—	—	—
	30	+ 0·780	+ 1·118	—	—	—
1		+ 0·767	+ 1·100	—	—	—
3		+ 0·733	+ 1·060	—	—	—
5		+ 0·655	+ 1·015	—	—	—
5	30	+ 0·602	+ 0·992	—	—	—
6		+ 0·272	+ 0·890	—	—	100
6	8	— 0·284	+ 0·568	—	—	—
6	15	— 0·312	+ 0·290	5·4	4·0	26·0
6	30	— 0·335	+ 0·286	12·6	8·1	36·0
7		— 0·347	+ 0·286	22·4	13·8	38·5
9		— 0·342	+ 0·295	41·6	19·1	54·0
11		— 0·333	+ 0·288	44·8	16·8	62·5
12		— 0·331	+ 0·278	45·1	14·8	67·0

Versuch 20.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·004$ Amp./cm². Stromstärke 0·2 Amp. 18°. Glattes Platindrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoffentwicklung		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·923	+ 1·187	—	—	100
	3	+ 0·905	+ 1·155	—	—	—
	15	+ 0·845	+ 1·109	—	—	—
	30	+ 0·799	+ 1·094	—	—	—
1	30	+ 0·693	+ 1·050	—	—	—
2	30	+ 0·540	+ 1·011	—	—	—
2	45	+ 0·486	+ 0·996	—	—	—
3		— 0·053	+ 0·905	—	—	100
3	4	— 0·100	+ 0·633	—	—	—
3	8	— 0·134	+ 0·220	7·2	1·0	86·0
3	15	— 0·178	+ 0·181	11·6	3·4	71·0
3	30	— 0·235	+ 0·167	23·0	4·4	81·0
4		— 0·299	+ 0·133	46·0	11·4	75·0
5		— 0·310	+ 0·090	46·3	6·2	86·5
6		— 0·319	+ 0·059	50·4	4·2	91·5
6	30	— 0·327	+ 0·001	46·1	3·4	92·5
7		— 0·352	— 0·177	46·6	2·6	94·5
7	30	— 0·403	— 0·206	44·7	5·3	88·0

Um zu prüfen, wieweit der Vorgang $V^V \rightarrow V^{IV}$ den Verlauf des folgenden Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ beeinflusse, etwa durch Veränderung der Elektrode, wurde der folgende Versuch unter den gleichen Be-

dingungen wie Versuch 19 durchgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass er mit einer bereits bis zu V^{IV} reduzierten Lösung begonnen und die Elektrode dazu frisch ausgekocht und ausgeglüht wurde.

Versuch 21.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$. $D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. Glattes Platindrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoffentwicklung		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·050	+ 0·840	—	—	100
	6	— 0·033	+ 0·284	—	—	—
	15	— 0·073	—	6·9	4·2	39·0
	30	— 0·173	—	14·2	10·8	24·0
1	30	— 0·260	+ 0·306	20·3	12·0	41·0
3		— 0·290	+ 0·290	43·0	17·0	60·5
4	30	— 0·296	+ 0·273	45·3	15·4	66·0
7		— 0·324	+ 0·221	22·6	7·4	67·0
9		— 0·328	+ 0·128	48·0	14·8	69·0
10		— 0·333	— 0·058	43·9	12·8	71·0
11		— 0·362	— 0·167	42·8	12·8	70·0
12		— 0·404	— 0·180	43·6	16·6	62·0
13		— 0·414	— 0·194	25·2	14·0	44·5
15		— 0·429	— 0·208	42·0	25·8	38·5

Ein Vergleich mit Versuch 19 zeigt, dass es für den Reduktionsverlauf von V^{IV} ohne Bedeutung ist, ob diese Vorgänge an einer frischen Platinelektrode sich abspielen oder an einer solchen, an der unmittelbar und ohne Unterbrechung der Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ voraufgegangen war.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind durch die Kurven der Fig. 7 bis 12 veranschaulicht. Darin sind die Stromausbeuten der Reduktion durch die strichpunktierten Kurven bezeichnet, die ihnen zugehörigen Ordinatenwerte finden sich auf der rechten Seite der Figuren. Die Marken V^{IV} und V^{III} beziehen sich hier auf die Versuchszeiten, in denen nach der Permanganattitration der Reduktionsgrad der Lösungen diesen Wertigkeitsstufen entsprach. Die Versuche sind für gleiche Bedingungen, zumal bei gesteigerter Stromdichte, nicht in allen Einzelheiten streng reproduzierbar; ein Vergleich von Versuch 18 und 18a zeigt dies. Der wesentliche Verlauf der Erscheinungen tritt aber immer in der gleichen Weise hervor und zeigt, dass der Ersatz der platinierten durch die glatte Platinkathode tiefgreifende Änderungen in der Art, in der sich die Reduktion der Vanadiumverbindungen abspielt, zur Folge hat.

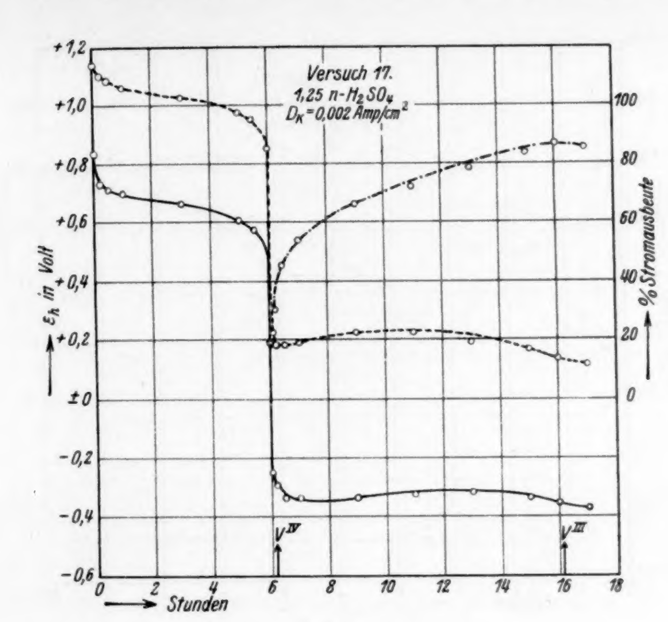

Versuch 17.
1,25 n-H2SO4
DK = 0,002 Amp/cm2
εh in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^IV
V^III

Fig. 7.

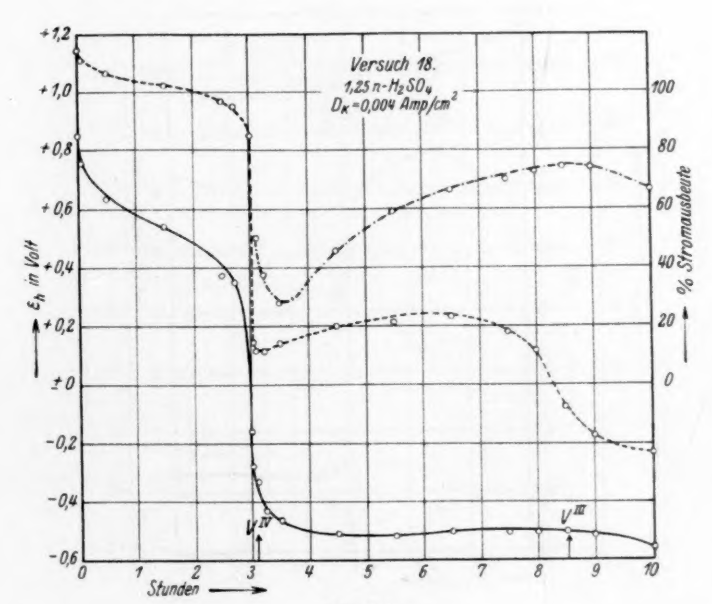

Versuch 18.
1,25 n-H2SO4
DK = 0,004 Amp/cm2
εh in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^IV
V^III

Fig. 8.

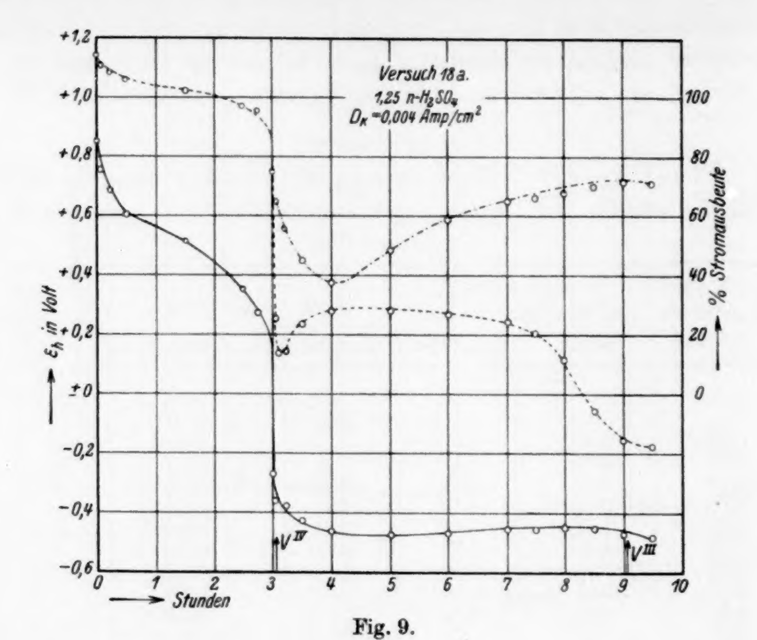

Versuch 18 a.
1,25 n-H_2SO_4
D_K = 0,004 Amp/cm²
ε_h in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^{IV}
V^{III}

Fig. 9.

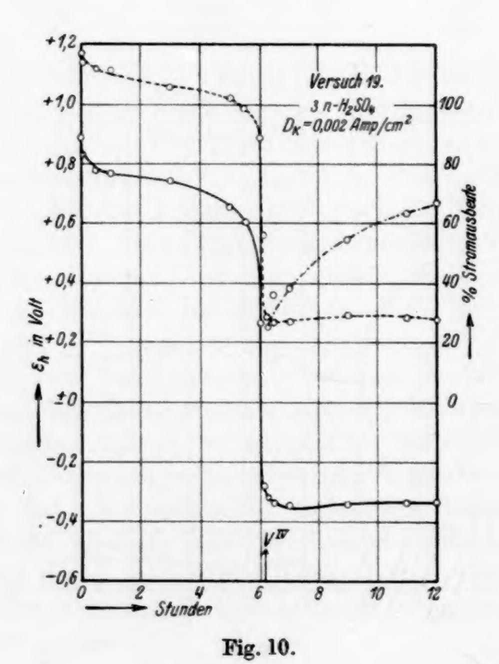

Versuch 19.
3 n-H_2SO_4
D_K = 0,002 Amp/cm²
ε_h in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^{IV}

Fig. 10.

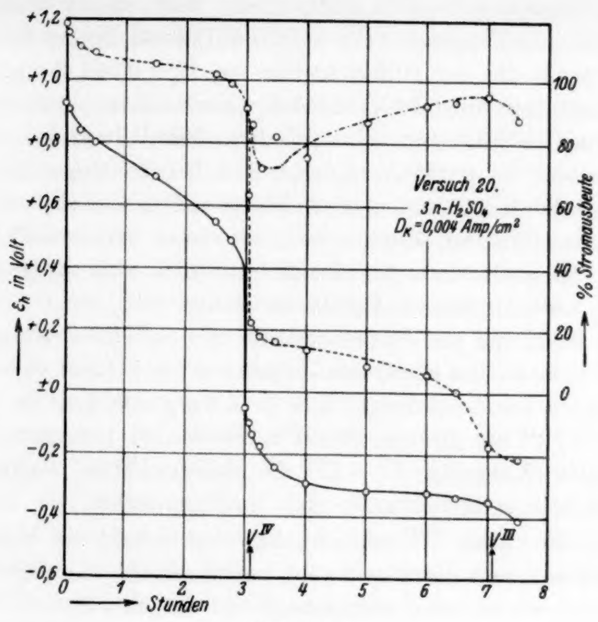

Versuch 20.
3 n-H_2SO_4
D_K = 0,004 Amp/cm²
ε_h in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^{IV}
V^{III}

Fig. 11.

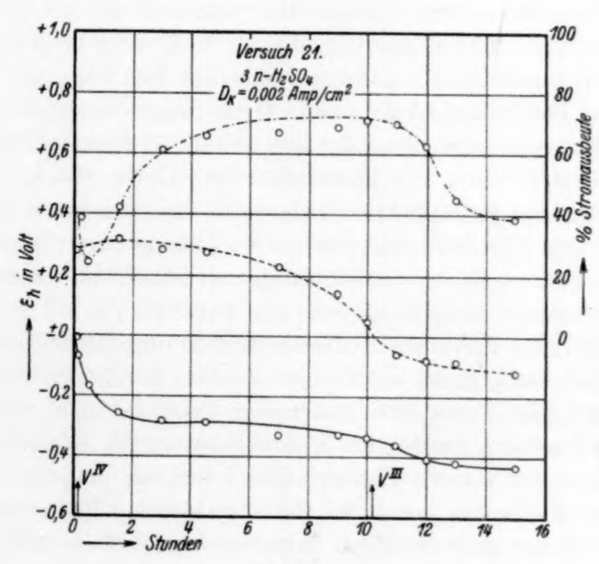

Versuch 21.
3 n-H_2SO_4
D_K = 0,002 Amp/cm²
ε_h in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^{IV}
V^{III}

Fig. 12.

Der Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ erfährt eine sehr starke Polarisation. Während bei dem Vorgange $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ die Potentialkurve der Arbeitselektrode gegen die der Hilfselektrode bei $D_k = 0{\cdot}004$ Amp./cm² am glatten Platin nur um 0·04 Volt stärker verschoben ist als am platinierten Platin, beträgt für $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ diese Parallelverschiebung etwa 0·35 Volt schon bei 0·002 Amp./cm², und bei der doppelten Stromdichte zeigt die Kurve am glatten Platin einen viel steileren Abfall als am platinierten, an dem sie auch bei dieser Stromdichte der der Hilfselektrode noch etwa parallel lief, so dass sich jetzt jene von dieser mit fortschreitender Reduktion schliesslich um 0·6 Volt entfernt. Bei der Lage der Ruhepotentiale der V^{V}/V^{IV}-Lösung erlaubt auch diese Polarisation noch, den Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ mit theoretischer Stromausbeute durchzuführen. Aus dem Vergleich mit der bei Vorgang $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ am glatten Platin herrschenden Polarisation ergibt sich, dass dem Vorgange $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ am glatten Platin besondere und recht beträchtliche Hemmungen sich entgegenstellen.

Sobald die Stufe V^{IV} erreicht ist, tritt erhebliche Wasserstoffentwicklung ein, und diese bestimmt nun ihrerseits das Potential der Arbeitselektrode, während zugleich an ihr die Reduktion $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ verläuft. Gegenüber dem Ruhepotential der 50:50-V^{IV}/V^{III}-Lösung, $\varepsilon_h = +0{\cdot}34$ Volt, ist jetzt bei 0·002 Amp./cm² das Potential der Arbeitselektrode um etwa 0·65 Volt unedler, während an der platinierten Elektrode dieser Abstand, wenn die 50:50-Lösung erreicht ist, nur etwa 0·05 Volt betrug. Daraus folgt, dass auch dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ am glatten Platin besondere, starke Hemmungen entgegenstehen; sie sind die Ursache dafür, dass der Strom zum Teil unter Entwicklung von Wasserstoff durch die Elektrode tritt. Deren Betrag wird aber bei Fortschreiten der Reduktion kleiner, die Stromausbeute der Reduktion also höher. In der schwächer sauren Lösung liegen deren Beträge bei niederer Stromdichte etwas günstiger als bei höherer, in der stärker sauren Lösung ist das Umgekehrte der Fall. Ob das im Anfange des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ stets zu beobachtende unregelmässige Abfallen der Stromausbeute nicht auf Versuchsfehlern beruht, indem von den kleinen, bei diesen sehr kurz dauernden Bestimmungen entwickelten Wasserstoffmengen Anteile im Elektrolyten gelöst blieben, hat sich nicht entscheiden lassen. Kennzeichnend für den Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ am glatten Platin ist vor allem, dass dabei die Stromausbeute der Reduktion ansteigt, um in seinem letzten Teile etwa konstant zu bleiben. Damit im Einklange steht der zeitliche Gang des Potentials

der Arbeitselektrode, das, wenn der auf die Wasserstoffentwicklung entfallende Anteil der Stromdichte zurückgeht, etwas edlere Werte aufweist.

Da hierbei das Kathodenpotential schon auf unedlere Werte gelangt ist, als sie das Ruhepotential der 50:50-V^{III}/V^{II}-Lösung aufweist, kann am glatten Platin auch der Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$ eintreten. Bei den Versuchen 17 bis 21 wurde nur sein Anfang verfolgt. Setzt man die Elektrolyse weiter fort, so verläuft dieser Vorgang, bis fast alles Vanadium zur V^{II}-Stufe reduziert ist. Dabei geht die Stromausbeute, die im Anfange dieses Vorganges der theoretischen nahe liegen kann, stetig herab in dem Masse, als die V^{III}-Stufe verbraucht wird, und das Potential der Arbeitselektrode kehrt entsprechend auf etwas unedlere Werte zurück. Diese liegen aber jetzt gegenüber dem Ruhepotential der 50:50-V^{III}/V^{II}-Lösung, $\varepsilon_h = -0{\cdot}22$ Volt, nur um etwa 0·2 Volt unedler, d. h. die den voraufgehenden Reduktionsvorgängen am glatten Platin sich entgegenstellenden, besonderen Hemmungen sind bei dem Vorgange $V^{III} \rightarrow V^{II}$ nicht mehr vorhanden. Das bedeutet natürlich nicht, dass dieser Vorgang auf gar keine Reaktionswiderstände mehr stiesse. Diese sind auch bei ihm vorhanden und bedingen, dass er nur unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung verläuft, obgleich diese infolge der Überspannung des Wasserstoffs bei den für unsere Versuche benutzten Stromdichten ein um etwa 0·2 Volt unedleres Potential beansprucht, als der Vorgang $V^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightarrow V^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ bei unendlich grosser Reaktionsgeschwindigkeit benötigen würde. Was bei ihm verschwunden ist, sind nur, wie gesagt, die besonderen Hemmungen, die den voraufgehenden Vorgängen am glatten Platin sich entgegenstellen.

Das Auftreten freien Wasserstoffs im Elektrolyten muss, soweit sein Eigenpotential unedler ist als das des Elektrolyten, auch das Potential der Hilfselektrode beeinflussen. Dies ist bei dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ zu erwarten. In der Tat zeigt sich während dessen Verlauf ein eigenartiges Verhalten der Hilfselektrode: Bei Eintritt der Wasserstoffentwicklung nimmt, besonders wenn diese bei höherer Stromdichte den Elektrolyten rascher mit freiem Wasserstoff sättigt, das Potential der Hilfselektrode zunächst etwas unedlere Werte an, als sie im weiteren Verlaufe des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ sich einstellen, die Kurve dieser Potentiale ist in der schwächer sauren Lösung anfangs etwas rückläufig, sie liegt aber auch in ihrem späteren Verlaufe um mindestens 0·15 Volt unedler als das Potential der 50:50-V^{IV}/V^{III}-

Lösung, $\varepsilon_h = +0{\cdot}34$ Volt, so dass hier der Abstand der Kurven der polarisierten Elektrode und der Hilfselektrode nicht mehr voll als Mass der Polarisation des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ gelten darf. Das kann auch nicht anders sein. Denn die Hilfselektrode belädt sich schnell mit Wasserstoff und diese Beladung kann nur langsam mit dem Elektrolyten in die Gleichgewichte treten:

$$VO^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} \rightleftarrows V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2O,$$
$$V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H \rightleftarrows V^{\cdot\cdot\cdot} + H^{\cdot}.$$

Durch die voraufgegangene Wasserstoffbeladung wird dabei unmittelbar an der Hilfselektrode das Verhältnis V^{IV}/V^{III} zugunsten von V^{III} verschoben, ihr Potential wird also unedler, als es der Zusammensetzung der Lösung entspräche. Da am platinierten Platin, wie oben erwähnt, die Gleichgewichtspotentiale der V^{IV}/V^{III}-Lösung sich schneller als am glatten Platin einstellen, erhält man, wenn die Hilfselektrode platiniert ist, an ihr edlere Potentiale als unter gleichen Umständen an der glatten Hilfselektrode. Wird der Strom, wenn der Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ gerade bis zur 50:50-Lösung geführt hat, unterbrochen, so behält die platinierte Hilfselektrode das während des Stromdurchganges angenommene Potential bei. Die glatte Hilfselektrode aber ändert ihr Potential allmählich auf edlere Werte, weil dort das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffbeladung und Elektrolyt eingetreten war, hier aber nicht. Wird nun zur Entfernung des im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs Kohlensäure durch ihn hindurchgeleitet, so stellt sich in beiden Fällen das Potential auf den edleren Gleichgewichtswert der Lösung in kurzer Zeit ein. Dass diese von der Oberflächenbeschaffenheit der Hilfselektrode stark beeinflussten Erscheinungen nicht in allen Einzelheiten streng reproduzierbar sein können, wie es bei Versuch 18 und 18a in der Tat sich zeigt, ist nur verständlich.

Während des Vorganges $V^{III} \rightarrow V^{II}$ kann Ähnliches nicht eintreten, da sein Ruhepotential unedler liegt als das reversible Wasserstoffpotential gegenüber der Acidität der Lösung. Jetzt bestimmt die Vanadinlösung wieder allein das Potential der Hilfselektrode, das sich, sobald Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ beendet ist, auf die dem Ruhepotential der V^{III}/V^{II}-Lösung entsprechenden, nahe bei $\varepsilon_h = -0{\cdot}2$ Volt liegenden Werte einstellt.

Die starken Hemmungen, die sich am glatten Platin den Vorgängen $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ und $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ entgegenstellen, erinnern durchaus an

die Erscheinungen bei der elektrolytischen Reduktion saurer Molybdänlösungen, bei denen ähnlich starke Steigerungen der Polarisation für die Vorgänge $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V}$ und $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ beim Ersatz der platinierten durch eine glatte Platinkathode hervortreten; die Analogie ist auch insofern vorhanden, als im Verlaufe des zweiten Vorganges mit dem Verbrauche der höheren Wertigkeitsstufe diese Hemmungen sich vermindern oder verschwinden. Als Ursache dieser Hemmungen wurde, wie eingangs schon erwähnt, die Entstehung von dünnen, spannungverbrauchenden Diaphragmen erkannt, die sehr wahrscheinlich aus Hydrolysenprodukten beider Wertigkeitsstufen bestehen. Solche können auch bei der Reduktion der sauren Vanadinlösungen, zumal denen der höheren Wertigkeitsstufen, auftreten. Es liegt nahe, auch hier die Entstehung solcher, die glatte Platinkathode überziehender Diaphragmen von Hydrolysenprodukten als Ursache der beobachteten starken Hemmungen bei der Reduktion von V^{V} und V^{IV} anzunehmen.

Gegenüber den Erscheinungen an den Molybdänlösungen besteht aber insofern ein Unterschied, als hier die zweite Reduktionsstufe $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ bis auf ihren Anfang ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung, in der Vanadinlösung der Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ aber in seinem ganzen Verlaufe von solcher begleitet verläuft. Dadurch konnte dort schon aus dem Verlaufe der Zeitpotentialkurven auf das Auftreten und allmählich fortschreitende Verschwinden des Diaphragmas bei dem Vorgange $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ geschlossen werden. Hier aber, wo die Wasserstoffentwicklung das Potential der Arbeitselektrode bestimmt, ist das nicht möglich. Dagegen kann hier, wie oben schon bemerkt, aus der im Verlaufe des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ eintretenden Steigerung der Stromausbeute der Reduktion auf das fortschreitende Verschwinden der Hemmungen, also des angenommenen Diaphragmas, geschlossen werden. Diese Ausbeutesteigerung ist sehr merkwürdig; denn bei dem gewöhnlichen Verlaufe eines unter Wasserstoffentwicklung verlaufenden elektrolytischen Vorganges nimmt die Stromausbeute ab in dem Masse, als der zu reduzierende Stoff verbraucht wird.

Bevor aber aus dieser Sachlage auf das allmähliche Verschwinden eines die Reduktion hemmenden Diaphragmas als die allein dafür in Betracht zu ziehende Ursache geschlossen werden darf, muss geprüft werden, ob nicht etwa ein anderer Grund für das Ansteigen der Stromausbeute bei dem Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ vorhanden ist. Als solcher käme

wohl nur in Frage die Potentialsteigerung, die eine Platinelektrode stets dadurch erfährt, dass sie, wenn an ihr Wasserstoff entwickelt wird, dabei mit Wasserstoff beladen wird. Da der für den gesamten Vorgang $VO^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} + \ominus \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O$ als Teilvorgang anzusehende $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H \rightarrow V^{\cdot\cdot\cdot} + H^{\cdot}$ nach der schon am platinierten Platin dafür zu beobachtenden Polarisierung als ein träge verlaufender Vorgang erkannt ist, könnte er durch Steigerung des Potentials des Wasserstoffs beschleunigt werden, also unter der Einwirkung einer zunehmenden Wasserstoffbeladung der Elektrode begünstigt werden.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden Versuche angestellt, bei denen die Platinelektrode nicht wie bisher im frisch ausgeglühten Zustande, sondern im unmittelbaren Anschlusse an voraufgehende kathodische oder anodische Vorpolarisierung in verdünnter Schwefelsäure zur Anwendung kam, und zwar zur Reduktion von bereits bis zur V^{IV}-Stufe vorreduzierter Lösung. Bestand der gedachte Einfluss der Wasserstoffbeladung, so musste nach starker kathodischer Vorpolarisierung die Stromausbeute für $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ schon anfangs erheblich höher sein als an der ausgeglühten Elektrode, nach starker anodischer Vorpolarisierung aber noch länger bei niedrigeren Werten verweilen als an dieser. Diese Erwartung wurde aber nicht bestätigt. Wenn auch diese Versuche bei gleicher Ausführung etwas schwankende Ergebnisse lieferten, so stimmen sie darin vollkommen überein, dass der Anstieg der Stromausbeute bei $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ auch bei sehr wechselnder Vorbehandlung der Kathode immer wieder in ähnlicher Weise wie an der ausgeglühten Elektrode auftrat, nur nach seiner Höhe und seinem zeitlichen Verlaufe etwas wechselte. Es wird genügen, diese Erfahrungen durch nähere Angabe über zwei Versuche zu erläutern, bei deren einem die Platinkathode kathodisch, bei deren anderem sie anodisch vorpolarisiert war. Der erstere von diesen soll auch den Verlauf des Vorganges $V^{III} \rightarrow V^{II}$ etwas näher, als es bisher geschah, erläutern.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind durch die Kurven der Fig. 13 und 14 veranschaulicht, wobei von Versuch 22 von den auf den Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$ bezüglichen Messungen nur der zum Vergleich notwendige Teil wiedergegeben ist.

Die Mehrzahl der mit kathodisch vorpolarisierter Elektrode ausgeführten Versuche verlief sehr ähnlich wie Versuch 22. Von den Versuchen mit anodisch vorpolarisierter Elektrode gaben mehrere auch Stromausbeuten, die zwischen denen der Versuche 22 und 23

Versuch 22.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. Glattes Platindrahtnetz ausgekocht, geglüht und 14 Stunden in 3 norm. H_2SO_4 mit 2 Amp. kathodisch vorpolarisiert: $V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$.
$D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	− 0·017	+ 0·782	—	—	100
	4	− 0·085	+ 0·623	—	—	—
	15	− 0·234	+ 0·298	8·4	6·2	26·0
	30	− 0·283	+ 0·292	11·6	7·8	33·0
1		− 0·313	+ 0·251	21·7	11·5	47·0
2		− 0·328	+ 0·203	22·0	6·5	70·5
4		− 0·324	+ 0·169	21·3	4·0	81·0
6		− 0·326	+ 0·092	47·0	6·4	86·5
8		− 0·329	− 0·024	42·0	5·0	88·0
8	30	− 0·342	—	22·8	2·9	87·5
9		− 0·352	− 0·062	21·4	4·0	81·5*)
10		− 0·403	− 0·197	20·6	4·8	77·0
12		− 0·423	− 0·229	21·7	10·9	49·5
13		− 0·428	− 0·229	46·1	25·5	44·5
16		− 0·438	− 0·235	22·3	16·0	28·0
18		− 0·440	− 0·237	45·7	34·4	25·0
21		− 0·447	− 0·239	32·0	26·5	17·0
32		− 0·456	− 0·250	10·4	10·3	21·0**)

*) Der Reduktionsgrad entspricht der V^{III}-Stufe.
**) Der Elektrolyt enthält 95% seines Vanadiumgehalts als V^{II}.

Versuch 23.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. Glattes Platindrahtnetz anodisch vorpolarisiert: $V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$.
$D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·207	+ 0·785	—	—	100
	6	− 0·051	+ 0·304	—	—	—
	15	− 0·065	+ 0·281	7·2	5·0	30·5
	30	− 0·090	+ 0·261	12·1	10·0	17·5
1		− 0·158	+ 0·240	23·2	18·4	20·5
3		− 0·226	+ 0·246	22·1	12·0	45·5
5	30	− 0·249	+ 0·207	40·7	17·3	57·5
7	30	− 0·275	+ 0·162	20·8	7·5	64·0
9		− 0·295	+ 0·126	44·0	14·8	66·5
11		− 0·323	+ 0·026	40·6	12·8	68·5
12		− 0·371	− 0·171	42·5	13·4	68·5
13		− 0·405	− 0·195	41·1	14·1	66·0
15		− 0·424	− 0·211	44·0	21·2	52·0

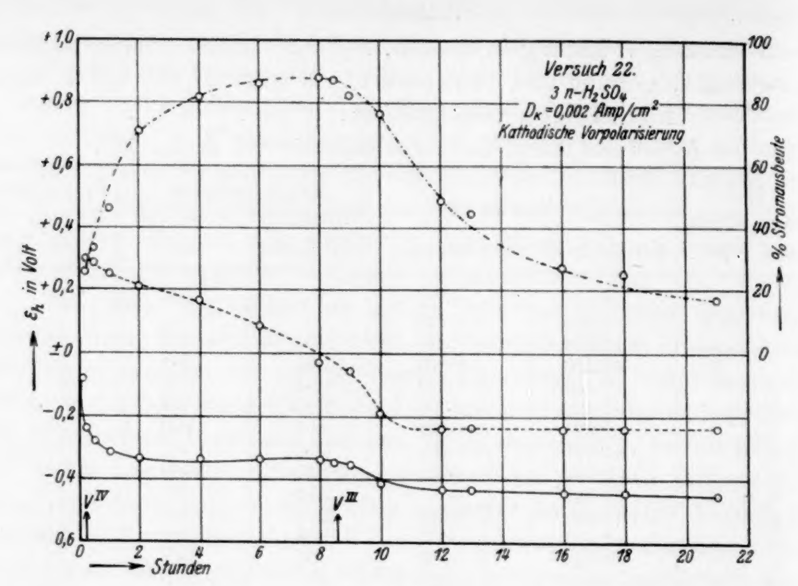

Versuch 22.
3 n-H2SO4
DK = 0,002 Amp/cm2
Kathodische Vorpolarisierung
εh in Volt
% Stromausbeute
Stunden
+1,0
+0,8
+0,6
+0,4
+0,2
±0
−0,2
−0,4
0,6
100
80
60
40
20
0
VIV
VIII
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22

Fig. 13.

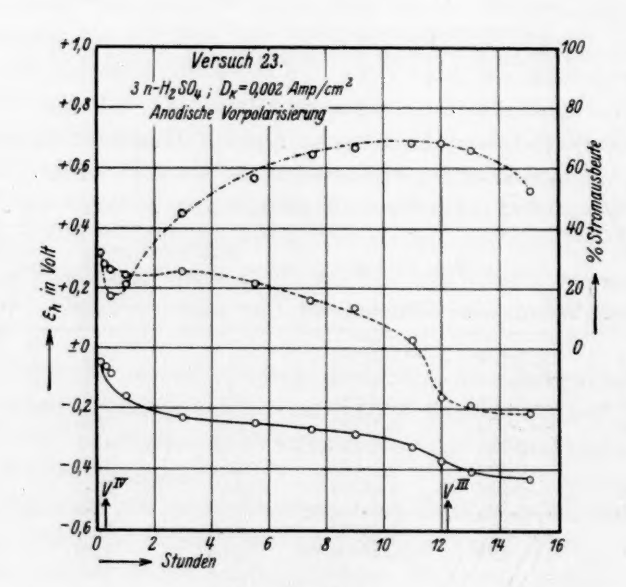

Versuch 23.
3 n-H2SO4 ; DK = 0,002 Amp/cm2
Anodische Vorpolarisierung
εh in Volt
% Stromausbeute
Stunden
+1,0
+0,8
+0,6
+0,4
+0,2
±0
−0,2
−0,4
−0,6
100
80
60
40
20
0
VIV
VIII
0
2
4
6
8
10
12
14
16

Fig. 14.

lagen, weil bei ihnen die Stromausbeute schon mit verhältnismässig hohen Beträgen einsetzte, um dann in flacherer Kurve anzusteigen; ihr mittlerer Betrag (72%) blieb dann nur wenig unter dem (76%) von Versuch 22. Dem rascheren Anstieg von niederen zu höheren Ausbeuten nach kathodischer Vorpolarisierung entspricht ein unedleres Kathodenpotential, welches sich bei Versuch 22 während des grössten Teils von Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ auf $\varepsilon_h = -0{\cdot}31$ bis $-0{\cdot}35$ Volt einstellte, während es bei Versuch 23 und anderen, die an anodisch vorpolarisierter Kathode ausgeführt wurden, langsam von $\varepsilon_h = -0{\cdot}16$ auf $-0{\cdot}32$ Volt anstieg, auch dann, wenn anfangs verhältnismässig hohe Stromausbeuten zu beobachten waren.

Der vermutete Zusammenhang zwischen Kathodenpotential und Stromausbeute besteht nicht, obgleich jenes sich von der Vorpolarisierung ganz in gleicher Weise beeinflusst zeigt, wie es für das Potential der Wasserstoffentwicklung am glatten Platin den bekannten Erfahrungen entspricht.

Nach diesem Befunde besteht kein Grund mehr, die Berechtigung der Annahme eines die glatte Platinelektrode umkleidenden Diaphragmas bei dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ zu bezweifeln. Ein solches Diaphragma muss porös sein. An den Poren finden die Berührung von Elektrolyt und Kathode und damit auch die elektrolytischen Vorgänge statt. Da diese einerseits in der Wasserstoffentwicklung, andererseits in der Reduktion von V^{IV} bestehen, muss jene so vor sich gehen, wie es nach der Vorbehandlung der Elektrode und den dabei in ihrer Oberfläche eingetretenen Veränderungen erfahrungsgemäss zu geschehen pflegt. Da an die kleine Porenfläche nur geringe Mengen der V^{IV}-Lösung gelangen können, kann ihre Reduktion zunächst nur in geringerem Masse in Wettbewerb mit der Wasserstoffentwicklung treten, nachdem einmal das Diaphragma entstanden ist. Besteht es aus Hydrolysenprodukten der beiden Stufen V^{IV} und V^{III}, wie wir annahmen, so wird es, wenn die erstere allmählich verbraucht wird, lockerer, von immer grösserer Porosität, und es gelangt immer mehr die noch übrige V^{IV}-Stufe in Berührung mit der Kathode: die Stromausbeute der Reduktion steigt an. So kann auch das eigenartige Verhalten des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ an der glatten Platinkathode auf Grund der Annahme eines Diaphragmas seine Deutung finden.

Es war nun zu prüfen, ob sich weitere experimentelle Bestätigungen dafür finden liessen, dass die bei den Vorgängen $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$ am glatten Platin hervorgetretenen Reaktionshemmungen durch die

Ausbildung von Diaphragmen bedingt sind. Die Verfolgung der Stromdichtepotentialkurven und der Unterbrechungspotentiale bot hierfür einen Weg. Dabei wurden zunächst die offenbar einfacher liegenden Erscheinungen bei Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ untersucht.

II. Stromdichtepotentialkurven und Unterbrechungspotentiale für $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ am glatten Platin.

Für die Aufnahme der Stromdichtepotentialkurven diente, wie oben schon gesagt, ein kreisrundes, glattes Platinblech von 10 cm^2. Dadurch sind diese Messungen hinsichtlich des Betrages der Polarisation mit denen am glatten Drahtnetz nicht unmittelbar vergleichbar. Andererseits ist ein glattes Platinblech für die Ausbildung von Diaphragmen wahrscheinlich geeigneter als ein Drahtnetz. Da es hier aber darauf ankam, die Diaphragmenbildung in ihrer Art und Wirksamkeit zu untersuchen, war die Benutzung gerade der kompakten Platinblechkathode für diese Versuche das Gegebene.

Bei der Polarisierung wurde so verfahren, dass bei lebhafter Elektrolytbewegung eine gegebene Stromdichte so lange aufrecht erhalten wurde, bis innerhalb von 20 Minuten das Kathodenpotential sich um höchstens ± 2 Millivolt noch änderte. Oft genügten 10 Minuten, damit das Potential sich auf solche Konstanz einstellte, so dass dann eine bestimmte Stromdichte insgesamt über 30 Minuten gehalten wurde, worauf ohne Stromunterbrechung auf die nächste Stromdichte eingestellt wurde. Bei einer bestimmten Stromdichte dagegen musste diese über viel längere Zeit aufrecht erhalten werden, bis genügende Konstanz erreicht war; in solchem Falle war der Abstand zwischen dem kurz nach Einschaltung dieser Stromdichte gemessenen Potentialwerte und dessen konstantem Betrage viel grösser als bei anderen Stromdichten. Zur Kennzeichnung der Erscheinungen müssen daher hier auch die zeitlichen Änderungen der Potentiale angegeben werden, die diese nach Einschaltung einer bestimmten Stromdichte erfahren.

Der folgende Versuch kennzeichnet die Erscheinungen; er wurde durchgeführt, nachdem mehrere Vorversuche die Stromdichte kennen gelehrt hatten, bei der die Potentialwerte zeitlich sehr starke Änderungen durchliefen.

Von den hier verzeichneten Werten sind die bei aufsteigender Polarisierung für die Stromdichten 50 und $100 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm^2 angegebenen Werte einem anderen Versuche entnommen, der sich dem hier beschriebenen gut anschliesst. Für diesen ist daher $D_k = 26 \cdot 10^{-4}$

Versuch 24.

0·25 atomare 50:50-V^{V}/V^{IV}-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. 18°.
Glattes Platinblech.

Stromdichte D_k in Amp./cm²	Aufsteigende Polarisierung			Absteigende Polarisierung		
	Zeit nach Einschaltung der D_k		ε_h in Volt	Zeit nach Einschaltung der D_k		ε_h in Volt
	Std.	Min.		Std.	Min.	
0		30	+ 1·022		30	+ 1·025
$0.1 \cdot 10^{-4}$		30	+ 1·003		30	+ 0·975
$0.2 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·988		30	+ 0·943
$0.4 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·963		30	+ 0·888
$0.8 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·929		30	+ 0·803
$1.6 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·882		10	+ 0·718
					30	+ 0·705
$3.2 \cdot 10^{-4}$		1	+ 0·814		1	+ 0·682
		30	+ 0·778		30	+ 0·664
	1		+ 0·726			
	1	30	+ 0·663			
	4		+ 0·663	2		+ 0·662
$6.4 \cdot 10^{-4}$		1	+ 0·575		1	+ 0·651
		30	+ 0·598		30	+ 0·631
	1		+ 0·598	1	30	+ 0·596
						+ 0·593
$13 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·552	1		+ 0·583
$26 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·512			
$50 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·472			
$100 \cdot 10^{-4}$	1		+ 0·421			

Fig. 15.

Amp./cm² die Stromdichte, von der ab die absteigende Polarisierung vorgenommen wurde. Die Ergebnisse sind bis zu dieser Stromdichte durch die Kurven der Fig. 15 veranschaulicht; die ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die gesteigerte, die gestrichelten auf die verminderte Stromdichte. Wo bei gleichbleibender Stromdichte zeitlich stark veränderliche Potentiale beobachtet wurden, sind für diese

Stromdichte die Anfangs- und die Endwerte der Potentiale eingezeichnet; zwischen ihnen verläuft die Kurve als horizontale Gerade, als „Grenzlinie".

Man erkennt, dass bei langsam aufsteigender Polarisierung bis einschliesslich $D_k = 1 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² die Potentiale der Kathode sich schnell und sicher einstellen und eine im Vergleich zu den Beobachtungen an der Fe^{III}/Fe^{II}-Lösung sehr starke Polarisation für den Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ am glatten Platin anzeigen; denn während dort bis zur Stromdichte $1 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² die Polarisation etwa 0·01 Volt betrug, beläuft sie sich hier auf 0·14 Volt. Noch weit stärker wird sie aber, wenn man die doppelte Stromdichte $3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² hinreichend lange aufrecht erhält, denn dabei tritt im Verlauf von $1^1/_2$ Stunden eine weitere Polarisation um 0·22 Volt ein, die dann auch im Verlauf von noch $2^1/_2$ Stunden nicht mehr ansteigt. Ist diese Konstanz erreicht, so bleiben bei den höheren Stromdichten die Potentiale zeitlich gut konstant und ergeben den normalen logarithmischen Verlauf der Stromdichtepotentialkurve; deren verhältnismässig wenig steiles Ansteigen zeigt die dauernd bemerkbare starke Polarisation.

Vermindert man nun, ohne den Strom zu unterbrechen, die Stromdichte wieder, so stellen sich auch jetzt die Potentiale zunächst ohne erhebliche zeitliche Änderungen ein, liegen aber etwas edler als beim Aufstieg, bis die Stromdichte $6 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² erreicht wird. Bei dieser wird das Potential mit der Zeit wieder unedler, bis der beim Aufstieg beobachtete Wert wieder erreicht ist. In geringem Masse wiederholt sich dies bei der nächst niedrigen Stromdichte, und von da ab geht das Potential unter schneller konstanter Einstellung bei weiter abnehmender Stromdichte schliesslich auf das Ruhepotential zurück. Bei diesen letzten kleinsten Stromdichten liegen also die Potentiale für die gleiche Stromdichte weit unedler als bei aufsteigender Polarisierung, die Stromdichtepotentialkurve verläuft jetzt in diesem Stromdichtegebiet viel gestreckter als vorher.

Das Auftreten von Grenzlinien in der Stromdichtepotentialkurve erinnert an die von B. Diethelm und F. Foerster[1]) bei der elektrolytischen Reduktion schwefelsaurer Ti^{IV}-Lösungen beobachteten Erscheinungen. Bei diesen trat eine solche Grenzlinie beim Eintritt der Wasserstoffentwicklung an der glatten Platinelektrode auf, die

[1]) B. Diethelm und F. Foerster, Z. physikal. Ch. **62**, 129. 1908.

dabei die zur Überwindung der Überspannung des Wasserstoffs erforderliche Beladung mit Wasserstoff annehmen musste. Gleiches ist hier nach der Lage der Potentiale der Grenzlinienbildung ausgeschlossen: diese muss aber auch hier auf einer Änderung der Elektrodenoberfläche beruhen. Als Ursache für sie kann hier nur die Ausbildung eines Diaphragmas auf der Elektrode in Betracht kommen; ein solches kann zustande kommen, wenn durch Abwanderung von Wasserstoffionen in der Diffusionsschicht an der Elektrode Hydrolysenprodukte sich ausscheiden und sich — unterstützt durch Adsorptionskräfte — auf der Elektrode niederschlagen. Das kann naturgemäss erst von einer bestimmten Stromdichte an geschehen.

Die Ausbildung eines solchen Diaphragmas verlangt geraume Zeit; ist sie vollzogen, so ist der Stromübertritt von der Elektrode zur Lösung auf die kleinen Porenflächen beschränkt, die im Diaphragma bestehen bleiben. An solchen kann der Strom in den von ihm erreichten kleinen Lösungsteilen alsbald eine sehr weitgehende Reduktion bewirken. Macht man, wie es für die Ausbildung der kathodischen Diaphragmen bei der Reduktion der Molybdänsäure wahrscheinlich gemacht wurde, und wie es für die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Chromatlösungen erwiesen ist, die Annahme, dass auch bei den Vanadinlösungen die Diaphragmen bildenden Hydrolysenprodukte aus besonders schwer löslichen Vereinigungen beider Wertigkeitsstufen bestehen, so muss, wenn die Porenfläche immer kleiner wird, schliesslich die Möglichkeit der weiteren Entstehung solcher Hydrolysenprodukte nicht mehr gegeben sein: die Diaphragmenbildung und die sie begleitende Potentialsteigerung nimmt schliesslich ein Ende. Andererseits kann die Säure des Elektrolyten an die vom Strome nicht getroffenen Teile des Diaphragmas dringen und sie auflösen. Dann werden hier die Poren erweitert, das Diaphragma kann neu gebildet werden. So kommt ein stationärer Zustand zustande, in dem bald hier, bald da an der Elektrode Stromdurchtritt und Diaphragmenbildung sich ablösen und eine bestimmte Bedeckung der Elektrode aufrecht erhalten.

Wird nun die Stromdichte gesteigert, so kann jetzt das Diaphragma erst recht nicht weiterwachsen, die im stationären Zustande zusammenwirkenden Momente werden nur immer stürmischer sich ablösen, das Diaphragma wird unregelmässiger, die jeweils freibleibende Porenfläche kann sich vergrössern. So kann nach seiner Ausbildung ein regelmässiger Anstieg der Stromdichtepotentialkurve eintreten,

und beim Zurückgehen der Stromdichte der Strom zunächst etwas günstigere Bedingungen zum Durchtritt als beim Anstieg vorfinden. Je kleiner aber die Stromdichte wird, um so mehr bleibt dem Strome Zeit, die regelmässige Ausbildung des Diaphragmas wiederherzustellen, dann steigt die Polarisation wieder an auf die vorher für diese Stromdichte eingenommenen Werte, das Diaphragma wird gewissermassen ausgeheilt. Geht man alsdann auf diejenigen Stromdichtebeträge herab, bei denen während des Aufstieges sich noch kein Diaphragma bildete, so ist jetzt dieses noch vorhanden, und lässt nun nur an seinen Poren, also bei tatsächlich sehr gesteigerter Stromdichte und entsprechend erhöhten Potentialen, den Stromdurchtritt zu. Dabei muss es freilich der Wirkung der Säure des Elektrolyten unterliegen; diese wird es langsam lösen, aber bevor es nicht ganz verschwunden ist, muss es dem Stromdurchgange immer noch ein Hindernis bieten, erhöhte Polarisation bedingen.

So lassen sich alle Einzelheiten der für $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ an glatter Platinelektrode beobachteten Stromdichtepotentialkurve mit der Annahme eines Diaphragmas in Einklang bringen; die für die starke Polarisation, die an den Zeitpotentialkurven des gleichen Vorganges hervortrat, gegebene Deutung findet dadurch ihre Bestätigung.

Wie oben schon gesagt, bietet sich in der Ermittlung von Unterbrechungspotentialen ein weiteres Mittel, spannungsverbrauchende Änderungen der Elektrodenfläche festzustellen. Dazu wurde so verfahren, dass jede Stromdichte aufrecht erhalten wurde, bis das Potential innerhalb 20 Minuten konstant blieb. Dann wurde der Strom unterbrochen, und nun wurde verfolgt, in welcher Weise die Elektrode auf ihr Ruhepotential gegen die Lösung zurückkehrt. Wenn dies geschehen war, wurde die nächst höhere Stromdichte eingeschaltet und für sie wieder wie vorher verfahren. Die Ergebnisse sind die folgenden; der Raumersparnis wegen sind die Unterbrechungspotentiale neben die Potentiale der Polarisierung gesetzt, auf welche die Stromunterbrechung folgte.

Dieser Versuch bestätigt durchaus die voraufgehenden Darlegungen, denn er zeigt, dass nach der Polarisierung mit den vor der Erreichung der Grenzlinie liegenden Stromdichten die Unterbrechungspotentiale innerhalb 1 Minute auf das Ruhepotential der Lösung sich einstellen, eine Zeit, die diese Potentiale auch an einer frischen Platinelektrode zur Einstellung in einer V^{V}/V^{IV}-Lösung brauchen. Aber die zur Grenzlinienausbildung notwendige Stromdichte oder die über

Versuch 25.

0·25 atomare 50:50-V^{V}/V^{IV}-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. 18°.

Stromdichte D_k in Amp./cm²	Stromdurchgang bei aufsteigender D_k			Stromunterbrechung		Stromdurchgang bei absteigender D_k			Stromunterbrechung	
	Zeit nach Einschaltung des Stromes		ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt	Zeit nach Einschaltung des Stromes		ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt
	Std.	Min.				Std.	Min.			
0		20	+ 1·024		—			—		—
$0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$		30	+ 1·003	1	+ 1·022		30	+ 0·973	1	+ 1·024
$0{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·986	1	+ 1·022		30	+ 0·943	1	+ 1·024
$0{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·961	1	+ 1·024		30	+ 0·897	1	+ 1·024
$0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·918	1	+ 1·024		30	+ 0·822	1	+ 1·024
$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·865	1	+ 1·024		30	+ 0·717	1	+ 1·024
$3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$		1	+ 0·811	1	+ 0·999		1	+ 0·616	1	+ 1·014
		30	+ 0·751	2	+ 1·018	1		+ 0·602	5	+ 1·022
	16		+ 0·616	15	+ 1·022			—		—
$6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$		30	+ 0·559	1	+ 1·003		1	+ 0·570	1	+ 0·988
			—	5	+ 1·022		10	+ 0·550	2	+ 1·003
			—		—	14		+ 0·515	15	+ 1·024
$13{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$		10	+ 0·505	1	+ 1·003		10	+ 0·495	1	+ 0·995
	1		+ 0·528	2	+ 1·018		20	+ 0·514	2	+ 1·012
			—	15	+ 1·022	1	30	+ 0·516	15	+ 1·022
$26{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$		10	+ 0·421	1	+ 1·008		10	+ 0·413	1	+ 0·988
		30	+ 0·484	2	+ 1·014		30	+ 0·446	2	+ 1·001
	1	30	+ 0·486	15	+ 1·022	1	30	+ 0·448	15	+ 1·024
$50{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$		10	+ 0·334	1	+ 0·995		10	+ 0·326	1	+ 0·984
		30	+ 0·364	2	+ 1·010		20	+ 0·341	2	+ 1·008
	1		+ 0·364	15	+ 1·024	1		+ 0·343	15	+ 1·022
$100 \cdot 10^{-4}$		10	+ 0·239	1	+ 0·984					
		30	+ 0·139	2	+ 1·010					
	1	30	+ 0·135	15	+ 1·024					

ihr liegenden Stromdichten haben Unterbrechungspotentiale zur Folge, die erst in erheblich längerer Zeit auf das Ruhepotential der Lösung zurückkehren. Solange der Stromdurchgang ein Diaphragma erzeugt und aufrecht hält, sind offenbar dessen Poren so fein, dass es geraumer Zeit bedarf, bis die Diffusion zusammen mit der lösenden Wirkung des Elektrolyten die an die reine Elektrodenoberfläche gelangenden Lösungsteile in ihrer Konzentration mit der ganzen Lösung ausgeglichen hat. In dieser Hinsicht ist es besonders bemerkenswert, dass beim Rückgange der Stromdichte unter das Potential der Grenzlinie die Unterbrechungspotentiale wieder in 1 Minute das Ruhe-

potential erreichen, obgleich das Diaphragma auf der Elektrode noch vorhanden ist und gesteigerte Polarisation veranlasst. Da es jetzt aber im langsamen Verschwinden ist, sind die Poren gross genug, um schnellen Ausgleich des Elektrolyten mit der Umgebung zu erlauben.

Dass bei Versuch 25 die bei der Polarisierung erreichten Potentialwerte mit denen für gleiche Stromdichten bei Versuch 24 erreichten nicht ganz übereinstimmen, bei den höchsten Stromdichten dort sogar sehr erheblich unedler liegen als hier, darf nicht überraschen, denn für die Art der Ausbildung des Diaphragmas kann es nicht gleichgültig sein, ob die Stromdichte ohne Stromunterbrechung geändert wird, oder ob vor jeder Stromdichtesteigerung der Strom unterbrochen und es dem Elektrolyten ermöglicht wird, durch das Diaphragma hindurch seine Konzentration wieder herzustellen. Wie dadurch die Struktur des Diaphragmas verändert wird, kann nicht gesagt werden; dass sie aber recht veränderlich ist, zeigt sich daran, dass auch ohne Stromunterbrechung es vorkommt, dass bei absteigender Polarisierung auch bei den höheren Stromdichten die Potentiale etwas unedler liegen können als bei aufsteigender, während meist, wie bei Versuch 24, das Umgekehrte der Fall ist. Diese Schwankungen in den Einzelheiten der Erscheinung sind aber bedeutungslos gegenüber dem Ergebnis, dass bei der Reduktion $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ eine glatte Platinelektrode bei einer bestimmten Stromdichte eine zu ihrer Ausbildung Zeit erfordernde Polarisation erfährt, indem sie sich mit einem Diaphragma überzieht, das aber bei den hier benutzten Stromdichten bis 0·01 Amp./cm² den Spannungsverbrauch nicht so weit steigert, dass Wasserstoffentwicklung und damit eine Verminderung der Stromausbeute für den genannten Vorgang eintreten kann.

Für die Diaphragmenbildung wurde oben angenommen, dass daran beide Wertigkeitsstufen, V^{V} und V^{IV}, beteiligt seien. Auch für die Berechtigung dieser Annahme liess sich ein Beweis erbringen. Versetzt man 10 cm³ einer 0·25 atomaren Vanadinlösung, die mittels 1·25 norm. H_2SO_4 hergestellt ist, mit 25 cm³ 1 norm. Natriumacetatlösung zum Zweck der Verminderung ihrer Wasserstoffionenkonzentration und elektrolysiert sie zwischen zwei blanken 1×2 cm² grossen Platinelektroden mit 0·1 Amp., so tritt auf der Kathode nach 5 Minuten ein grauer bis schwarzgrauer, vanadiumhaltiger Beschlag auf, wenn in der Lösung das Verhältnis $V^{V}:V^{IV} = 25:75$ ist, er wird stärker bei $V^{V}:V^{IV} = 50:50$, bleibt aber in anfangs reiner V^{V}-Lösung aus, und in reiner V^{IV}-Lösung erscheint erst nach 15 Minuten auf der Kathode

ein hauchdünner Beschlag. Zugleich beobachtet man, dass die beiden V^V/V^{IV}-Lösungen durch den Natriumacetatzusatz tintenartig undurchsichtig werden, während die V^V- und die V^{IV}-Lösung durchsichtig bleiben. Kocht man die Lösungen auf, so zeigen die V^V/V^{IV}-Lösungen sich deutlich getrübt, während die V^V-Lösung klar und durchsichtig bleibt. Unterwirft man auch die aufgekochten Lösungen der Elektrolyse, so verursacht sie jetzt in den V^V/V^{IV}-Lösungen nach 5 Minuten einen graugrünen bis schwarzgrünen Beschlag auf einer blanken Platinkathode, während diese in der reinen V^V-Lösung auch nach 15 Minuten völlig blank und frei von nachweisbaren Vanadiummengen bleibt. Diese Versuche zeigen, dass in V^V/V^{IV}-Lösungen die Hydrolyse zur Abscheidung schwer löslicher Produkte führt, während solche unter sonst gleichen Bedingungen in der reinen V^V- und V^{IV}-Lösung ausbleiben, und dass die in jenen ausgeschiedenen Hydrolysenprodukte vom Strome auf der Kathode niedergeschlagen werden.

Versuch 24 und 25 wurden in der mit 1·25 norm. H_2SO_4 hergestellten 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung ausgeführt. Zur Ergänzung und Bestätigung dieses Versuchs wurden gleiche Bestimmungen in der mit 3 norm. H_2SO_4 hergestellten 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung vorgenommen. Der folgende Versuch 26 (S. 366) ist in gleicher Weise wie Versuch 25 durchgeführt.

Der bei diesem Versuche beobachtete Gang der Stromdichtepotentialkurve ist bis zu $D_k = 26{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² in Fig. 16 veranschaulicht. Man erkennt beim Vergleiche mit Fig. 15, dass die Erscheinungen im Wesen dieselben sind wie in der schwächer sauren Lösung, nur ist die Stromdichte, bei der die Grenzlinie sich ausbildet, wie zu erwarten, eine etwas höhere als dort. Auch ist die Polarisation zumal bei der höheren Stromdichte erheblich geringer als bei Versuch 24, obgleich dort ohne, hier mit Stromunterbrechung gearbeitet wurde. Dem entspricht es, dass auch bei den Zeitpotentialkurven (Versuch 19 und 20) in der stärker sauren Lösung eine geringere Polarisation für den Vorgang $V^V \rightarrow V^{IV}$ festgestellt wurde als in der schwächer sauren Lösung. Das steht mit der Vorstellung, dass die Polarisation durch ein aus Hydrolysenprodukten gebildetes Dia-

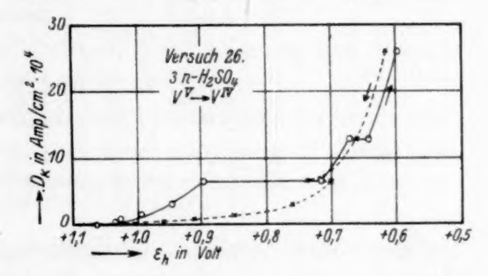


Fig. 16.

Versuch 26. 0·25 atomare V^{V}/V^{IV}-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. 18°.

Stromdichte D_k in Amp./cm²	Stromdurchgang bei aufsteigender D_k			Stromunterbrechung		Stromdurchgang bei absteigender D_k			Stromunterbrechung	
	Zeit nach Einschaltung des Stromes		ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt	Zeit nach Einschaltung des Stromes		ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt
	Std.	Min.				Std.	Min.			
0			+ 1·060							
0·1·10⁻⁴		30	+ 1·053	1	+ 1·060		30	+ 1·025	1	+ 1·060
0·2·10⁻⁴		30	+ 1·047	1	+ 1·060		30	+ 0·993	1	+ 1·058
0·4·10⁻⁴		30	+ 1·040	1	+ 1·060		30	+ 0·956	1	+ 1·060
0·8·10⁻⁴		30	+ 1·032	1	+ 1·062	1		+ 0·911	1	+ 1·060
1·6·10⁻⁴		30	+ 0·993	1	+ 1·060	1		+ 0·849	1	+ 1·058
3·2·10⁻⁴	1		+ 0·947	1	+ 1·060	1		+ 0·756	1	+ 1·049
									15	+ 1·058
6·4·10⁻⁴		10	+ 0·896	1	+ 1·026		10	+ 0·739	1	+ 1·030
		30	+ 0·891	2	+ 1·045			—	2	+ 1·049
	5		+ 0·832	5	+ 1·056			—	15	+ 1·058
	19		+ 0·720	15	+ 1·058	15		+ 0·700		
13·0·10⁻⁴		10	+ 0·670	1	+ 1·030			—	1	+ 1·037
	1		+ 0·648	2	+ 1·049	1		+ 0·661	2	+ 1·051
	2	30	+ 0·644	15	+ 1·060			—	15	+ 1·062
26·0·10⁻⁴		10	+ 0·591	1	+ 1·018			—	1	+ 1·034
		30	+ 0·602	2	+ 1·047	1		+ 0·619	2	+ 1·051
	2		+ 0·607	15	+ 1·062			—	15	+ 1·058
50·0·10⁻⁴		10	+ 0·564	1	+ 1·030			—	1	+ 1·013
		20	+ 0·575	2	+ 1·051	1		+ 0·581	2	+ 1·045
	1	30	+ 0·583	15	+ 1·060			—	15	+ 1·058
100·0·10⁻⁴		10	+ 0·524	1	+ 1·041					
		30	+ 0·535	2	+ 1·047					
	2		+ 0·537	15	+ 1·060					

phragma verursacht ist, in Einklang. Auch die Tatsache, dass die Ausbildung des Diaphragmas, die am zeitlichen Gange der Potentialeinstellung bei der gleichen Stromdichte zu verfolgen ist, in der stärker sauren Lösung etwas träger vonstatten geht als in der schwächer sauren, hängt damit zusammen, dass die Menge der Hydrolysenprodukte dort etwas vermindert ist, also der jeweilige stationäre Zustand sich schwerer einstellen muss. Im übrigen erkennt man wieder, dass das Auftreten der Grenzlinie, also des Diaphragmas, der Anlass dafür ist, dass die Unterbrechungspotentiale Zeit brauchen, um auf das Ruhepotential zurückzukehren. Bemerkenswert ist dabei,

dass bei Rückgang der Stromdichte dies hier auch bei $3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² noch in geringem Grade eintritt, obwohl erst bei der doppelten Stromdichte die Grenzlinie erscheint: das Diaphragma ist hier noch nicht so weit gelockert, dass bei Stromunterbrechung die Elektrode an den Poren sofort mit der vollen Elektrolytenkonzentration ins Gleichgewicht treten kann.

Die Wirkung der Ausbildung des Diaphragmas wird schliesslich noch durch einige Versuche beleuchtet, für deren Ergebnis die Veranschaulichung durch Fig. 17 genügt. Für die Kurven Fig. 17a wurde bis zur Ausbildung der Grenzlinie polarisiert unter Beobachtung der Unterbrechungspotentiale. Nachdem das Potential am Ende der Grenzlinie nach 14 Stunden zur Konstanz gelangt war und der Strom — nach Einstellung des Unterbrechungspotentials auf das Ruhepotential — wieder eingeschaltet war, lag zunächst das Potential um 0·1 Volt edler als vorher, kehrte aber im Laufe von 3 Stunden auf den vorher konstanten Wert zurück; das gestrichelte horizontale Kurvenstück zeigt dies. Bei der nun vorgenommenen Verminderung der Stromdichte durchlief das Potential die gestrichelte Kurve.

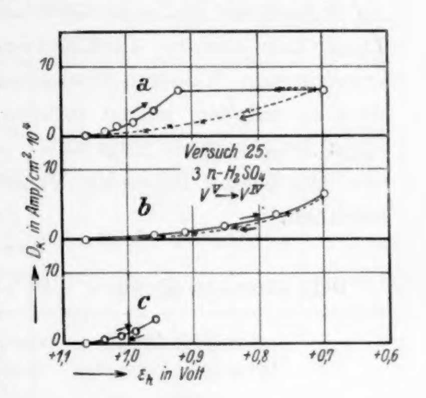


Fig. 17.

Wurde, nachdem diese bei der Stromdichte Null auf den Ausgangspunkt zurückgekehrt war, sofort aufs neue bis $6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² aufwärts und dann wieder abwärts polarisiert, so wurden die Kurven der Fig. 17b erhalten.

An einer frisch gereinigten und ausgeglühten Kathode aber wurde, wenn die Stromdichte nur bis $3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² gesteigert und dann alsbald wieder vermindert wurde, die Kurve der Fig. 17c erhalten; jetzt fielen Aufstieg- und Abstiegpotentiale genau zusammen, weil eine Veränderung der Elektrodenoberfläche noch nicht eingetreten war.

III. Stromdichtepotentialkurven für $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ am glatten Platin.

So guten Einblick die Stromdichtepotentialkurven in die Natur der die hohe Polarisation des Vorganges $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ verursachenden

Erscheinungen gewähren, so wenig wurde auf diesem Wege der erwartete Aufschluss über die die Polarisation des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ bestimmenden Ursachen gewonnen. Der Grund dafür liegt darin, dass bei diesem Vorgange an der glatten Platinblechkathode schon bei der kleinsten der benutzten Stromdichten, bei $D_k = 0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm², eine sehr starke, zeitlich fortschreitende Polarisierung eintritt, und bei wenig gesteigerter Stromdichte, ohne dass dabei eine neue besondere Potentialsteigerung sich bemerkbar macht, Wasserstoffentwicklung sichtbar wird, die ja den Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ selbst an platinierter Kathode bei 0° schon bei kleiner Stromdichte begleitet. Daher liegt es nahe, auch den ersten Potentialanstieg auf die langsam zunehmende Wasserstoffbeladung der Kathode zurückzuführen, ohne dass es möglich ist zu entscheiden, wieweit dabei die Entstehung eines Diaphragmas mitwirkt.

Die beiden folgenden Versuche mögen die Erscheinungen kennzeichnen.

Versuch 27.

0·25 atomare 50:50-V^{IV}/V^{III}-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. 18°.

Stromdichte D_k in Amp./cm²	Stromdurchgang bei aufsteigender D_k: Zeit nach Einschaltung des Stromes Std.	Min.	ε_h in Volt	Stromunterbrechung: Dauer Min.	ε_h in Volt	Stromdurchgang bei absteigender D_k: Zeit nach Einschaltung des Stromes Std.	Min.	ε_h in Volt	Stromunterbrechung: Dauer Min.	ε_h in Volt
0		30	+ 0·346							
$0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$		1	+ 0·235	1	+ 0·160		10	+ 0·149	1	+ 0·284
		20	+ 0·052	5	+ 0·211			—		—
	1	30	− 0·021	15	+ 0·269	1	30	+ 0·110	15	+ 0·350
	2		− 0·029	45	+ 0·342			—		—
	2	30	− 0·031	60	+ 0·344			—		—
$0{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$		1	− 0·061	1	+ 0·123			—	1	+ 0·237
	1		− 0·068	5	+ 0·245	1		− 0·040	15	+ 0·350
	3		− 0·066	60	+ 0·352			—		—
$0{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$			—	1	+ 0·144			—	1	+ 0·226
	1		− 0·133	30	+ 0·344	1		− 0·098	15	+ 0·350
$0{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$			—	1	+ 0·172			—	1	+ 0·187
	1		− 0·159	30	+ 0·350	1		− 0·152	30	+ 0·350
$1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$			—	1	+ 0·164					
	1		− 0·203	30	+ 0·344					

Versuch 28.

0·25 atomare 50:50-V^{IV}/V^{III}-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. 18°.

Stromdichte D_k in Amp./cm²	Stromdurchgang bei aufsteigender D_k			Stromunterbrechung		Stromdurchgang bei absteigender D_k			Stromunterbrechung	
	Zeit nach Einschaltung des Stromes		ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt	Zeit nach Einschaltung des Stromes		ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt
	Std.	Min.				Std.	Min.			
0		30	+ 0·378							
0·1 · 10⁻⁴		10	+ 0·067	1	+ 0·228			—	5	+ 0·264
		30	+ 0·059	5	+ 0·327		20	+ 0·058	60	+ 0·360
	1	30	+ 0·053	30	+ 0·380			—	180	+ 0·384
0·2 · 10⁻⁴		10	− 0·010	5	+ 0·297			—		
		30	− 0·016	30	+ 0·367		30	− 0·037		
0·4 · 10⁻⁴			—	5	+ 0·286			—		
		30	− 0·070	45	+ 0·375		30	− 0·113		
0·8 · 10⁻⁴		30	− 0·130		—		30	− 0·149		
1·6 · 10⁻⁴		30	− 0·174		—		30	− 0·177		
3·2 · 10⁻⁴		30	− 0·204		—		30	− 0·204		
6·4 · 10⁻⁴		30	− 0·234		—		30	− 0·231		
13·0 · 10⁻⁴			—	1	+ 0·095					
		30	− 0·259	90	+ 0·376					

Diese Versuche, deren Ergebnisse durch die in Fig. 18 (S. 370) vereinigten Kurvenzeichnungen veranschaulicht sind, lehren, dass bei der Reduktion in den schwefelsauren V^{IV}/V^{III}-Lösungen die glatte Platinkathode schon bei der kleinsten Stromdichte eine Oberflächenänderung erfährt, die nach Stromunterbrechung viel langsamer die Rückkehr zum Ruhepotential erlaubt, als es für die bei dem Vorgange $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ eintretende Oberflächenänderung der Fall war. Auch eine in vanadinfreier Schwefelsäure zur schwachen Wasserstoffentwicklung polarisierte glatte Platinelektrode geht in ihrem Potential nur sehr langsam zurück, so dass man die an der V^{IV}/V^{III}-Lösung beobachteten Potentialänderungen wohl der Wasserstoffbeladung der Elektrode zuschreiben muss. Das spricht freilich auch nicht gegen die Annahme eines Diaphragmas; es muss dann nur seine Einwirkung auf das Elektrodenpotential durch die gleichzeitig an den Poren eintretende Wasserstoffbeladung so stark überlagert sein, dass sie nicht mehr erkennbar ist.

Auch der in der V^{V}/V^{IV}-Lösung mögliche Beweis des Auftretens besonders schwer löslicher Hydrolysenprodukte, die beide Wertigkeitsstufen enthalten, konnte für die V^{IV}/V^{III}-Lösung nicht erbracht werden, da eine mit Natriumacetatlösung versetzte V^{IV}/V^{III}-Lösung, auch nach dem Kochen, bei der Elektrolyse zwischen blanken Elektroden selbst in 30 Minuten mit 0·1 Amp. keinerlei sichtbare oder nachweisbare Abscheidung eines vanadinhaltigen Niederschlages auf der Kathode ergab. Versetzt man das aus 10 cm³ der 1·25 schwefelsauren Vanadinlösung und 25 cm³ 1 norm. Natriumacetat hergestellte

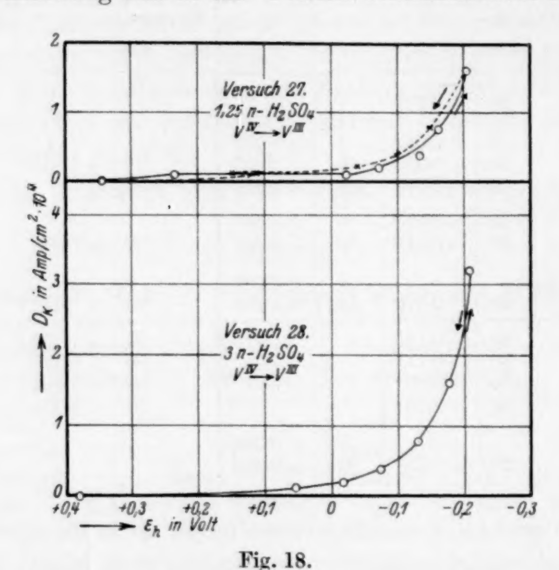


Fig. 18.

Gemisch tropfenweise mit 2 norm. Natronlauge bis eben die Trübung auch bei längerem Umschütteln nicht mehr verschwindet, so braucht man um so weniger Natronlauge, je mehr V^{III} gegenüber V^{IV} vorwaltet und bei reinem V^{III} am wenigsten. Die so behandelten Lösungen geben zwischen Platinelektroden auf der Kathode Niederschläge, die aus reiner V^{III}-Lösung am stärksten auftreten. Sollten diese Versuche aber die Deutung der Zunahme der Stromausbeute bei Fortschreiten des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ durch das Verschwinden eines anfangs entstandenen Diaphragmas bestätigen, so hätte eine an V^{IV} noch reichere Lösung am leichtesten fällbar sein und kathodische Niederschläge geben müssen. Da aber aus dem in alkalischer Lösung zu beobachtenden Verhalten von Niederschlägen nicht auf das von

Hydrolysenprodukten, die in saurer Lösung entstehen, sichere Rückschlüsse gezogen werden können, dürfen diese Versuche auch nicht als Widerlegung unserer Deutung angesehen werden.

Hiernach lässt sich mit den experimentellen Mitteln, durch die als Ursache der Polarisation des Vorganges $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ am glatten Platin die Ausbildung eines Diaphragmas dargetan werden konnte, der Grund für das zeitliche Ansteigen der Stromausbeute bei dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ nicht ermitteln. Die sichere Deutung der Erscheinung wird nun dadurch noch erschwert, dass der Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ sich als ausserordentlich empfindlich gegen kleine Änderungen in der Oberfläche des glatten Platins erwies. Dies lehren die folgenden Versuche, die zeigen, dass schon die Vorbehandlung einer glatten Platindrahtnetzkathode mit einer Ferro-Ferrilösung oder mit einer Vanadylsulfatlösung den Verlauf der Stromausbeute des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ stark zu beeinflussen vermag.

IV. Der Verlauf der Vorgänge $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$ am glatten Platindrahtnetz, das mit Ferro-Ferrisulfatlösung oder mit Vanadylsulfatlösung vorgebadet war.

Während für die vorangehenden Versuche das glatte Platindrahtnetz nach dem Auskochen mit Salpetersäure und dem folgenden Ausglühen entweder unmittelbar oder nach kathodischer bzw. anodischer Vorpolarisierung in Schwefelsäure angewandt wurde, sollte für die folgenden Versuche die Gasbeladung überhaupt tunlich vermieden werden. Dafür wurde die ausgeglühte Elektrode über Nacht entweder in einer 0·2 atomaren 50:50-Ferro-Ferrilösung oder in einer 0·25 atomaren Vanadylsulfatlösung vorgebadet und dann nach dem gründlichen Abspülen mit Wasser sofort zur Elektrolyse verwendet.

α) Vorbehandlung mit Ferro-Ferrilösung.

(Siehe Versuche 29, 29a, 30 und 30a.)

Die Ergebnisse der Versuche 29, 29a und 30 sind durch die Kurven der Fig. 19 bis 21 veranschaulicht; Versuch 30a stimmt so weitgehend mit Versuch 30 überein, dass seine graphische Wiedergabe entbehrlich ist.

Man erkennt beim Vergleich mit Fig. 7 und 12, dass die veränderte Vorbehandlung den Gang der Reduktion stark verändern kann. Während der Verlauf von Versuch 29a nicht allzu weit von dem des Versuchs 17 abweicht, der unter sonst gleichen Bedingungen mit aus-

Versuch 29.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. $V^V \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·812	+ 1·131	—	—	100
	9	+ 0·768	+ 1·112	—	—	—
	30	+ 0·733	+ 1·070	—	—	—
1		+ 0·710	+ 1·062	—	—	—
3		+ 0·599	+ 1·023	—	—	—
4		+ 0·521	+ 1·000	—	—	—
5		+ 0·272	+ 0·980	—	—	—
5	30	+ 0·172	+ 0·957	—	—	—
6		— 0·120	+ 0·912	—	—	—
6	6	— 0·224	+ 0·431	—	—	100
6	15	— 0·280	+ 0·216	7·4	2·0	73·0
6	30	— 0·282	+ 0·218	11·0	1·8	83·5
7		— 0·280	+ 0·250	22·2	2·1	90·5
7	30	— 0·278	+ 0·261	20·8	0·5	97·5
8		— 0·276	+ 0·263	22·5	0·2	99·0
10		— 0·297	+ 0·223	—	—	~ 100
12		— 0·304	+ 0·045	—	—	~ 100
13	30	— 0·373	— 0·194	—	—	~ 100
14		— 0·423	— 0·209	22·4	1·4	94·0

Die Endlösung enthielt 11% des V als V^{II}.

Versuch 29a.

Bedingungen wie bei Versuch 29.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·876	+ 1·147	—	—	100
	15	+ 0·835	+ 1·108	—	—	—
	30	+ 0·818	+ 1·099	—	—	—
1		+ 0·786	+ 1·080	—	—	—
3		+ 0·687	+ 1·030	—	—	—
5		+ 0·560	+ 0·979	—	—	—
5	30	+ 0·502	+ 0·958	—	—	—
6		+ 0·077	+ 0·893	—	—	—
6	4	— 0·239	+ 0·369	—	—	100
6	15	— 0·316	+ 0·193	7·9	4·8	39·5
6	30	— 0·341	+ 0·184	11·8	7·2	39·0
7		— 0·357	+ 0·204	22·6	11·8	48·0
9		— 0·346	+ 0·235	45·6	12·6	72·5
11		— 0·329	+ 0·253	44·7	4.1	91·0

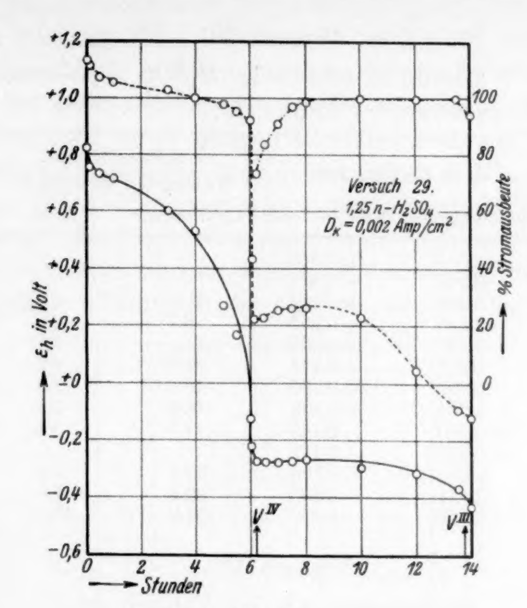

Versuch 29.
1,25 n-H_2SO_4
D_K = 0,002 Amp/cm²
ε_h in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^{IV}
V^{III}

Fig. 19.

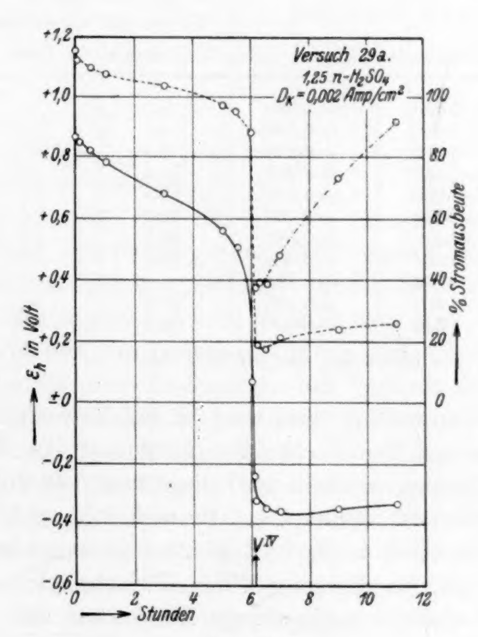

Versuch 29a.
1,25 n-H_2SO_4
D_K = 0,002 Amp/cm²
ε_h in Volt
% Stromausbeute
Stunden
V^{IV}

Fig. 20.

Versuch 30.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. $V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$.

Zeit nach Beginn Std.	Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	Hilfselektrode	Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt Coulometer	Zelle	Proz. Stromausbeute der Reduktion
	1	— 0·013	+ 0·865	—	—	100
	3	— 0·056	+ 0·611	—	—	—
	15	— 0·208	+ 0·265	10·1	9·5	6·0
	30	— 0·246	+ 0·255	9·7	6·6	32·0
1		— 0·269	+ 0·253	21·2	7·1	66·5
2		— 0·271	+ 0·244	22·6	1·2	94·5
4		— 0·282	+ 0·205	45·6	1·2	97·5
6		— 0·284	+ 0·132	46·6	0·8	98·5
7		— 0·300	— 0·140	47·3	0·6	99·0
7	30	— 0·338	— 0·172	—	—	~ 100
8		— 0·363	— 0·190	21·3	0·2	99·0
9		— 0·431	— 0·205	22·5	3·8	83·0
11		— 0·433	— 0·216	22·6	10·2	55·0

Versuch 30a.

Bedingungen wie bei Versuch 30.

Zeit nach Beginn Std.	Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	Hilfselektrode	Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt Coulometer	Zelle	Proz. Stromausbeute der Reduktion
	1	— 0·026	+ 0·868	—	—	100
	3	— 0·080	+ 0·559	—	—	—
	15	— 0·212	+ 0·250	9·3	8·5	8·5
	30	— 0·246	+ 0·238	11·4	7·5	34·5
1		— 0·298	+ 0·217	12·4	3·2	74·0
2		— 0·315	+ 0·196	22·6	2·1	91·0
3	30	— 0·311	+ 0·181	46·5	2·6	94·5
6		— 0·307	+ 0·068	22·2	0·4	98·0
7	30	— 0·364	— 0·194	—	—	~ 100·0
8		— 0·403	— 0·196	21·8	0·2	99·0
9		— 0·448	— 0·208	20·8	3·8	81·5

Die Endlösung enthielt 23% des V als V^{II}.

geglühter Kathode durchgeführt war, ist bei Versuch 29 die Polarisation für Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ erheblich verstärkt: Das Potential, mit dem die 50:50-Lösung erreicht wird, liegt hier 0·42 Volt unedler als das der Hilfselektrode, während bei Versuch 29a und 17 dieser Abstand 0·35 bis 0·36 Volt beträgt. Zugleich aber steigt bei Versuch 29 die Stromausbeute für Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ sehr viel schneller und stärker an und erreicht gegen dessen Ende etwa den theoretischen Wert. Ähnlich liegt es, wenn man, wie es bei Versuch 30 und 30a

geschah, den Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ in einer bis zu V^{IV} vorreduzierten Lösung an einer frisch in Ferro-Ferrilösung vorgebadeten Elektrode durchführt. Die Gesamtstromausbeute der Reduktion erreicht jetzt 90 bis 97 %, während sie an ausgeglühter Elektrode nur 70 bis 75 % betrug. Man kann dieses Ergebnis dahin zusammenfassen, dass eine dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ unmittelbar voraufgehende Behandlung der Platinkathode mit der Eisenlösung die diesem Vorgange zunächst sich entgegenstellenden Hemmungen weit stärker beseitigt, als es an einer vorher ausgeglühten Elektrode der Fall ist. Gleiches kann eintreten,

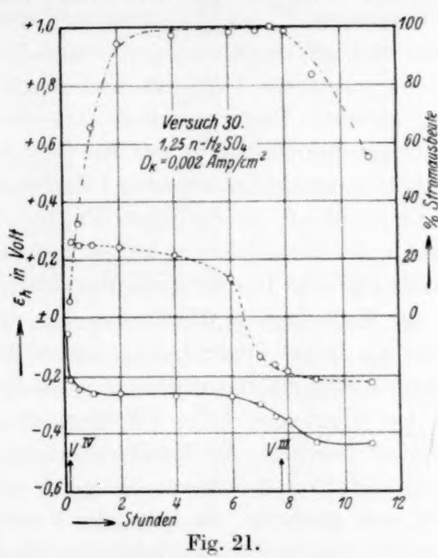


Fig. 21.

braucht aber nicht einzutreten, wenn der Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ an der mit Eisenlösung behandelten Elektrode unmittelbar dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ voraufgegangen ist; wird dann dessen Ausbeute gesteigert, so ist die Polarisation des ersteren Vorganges eine höhere.

Die Ursache für diese Änderungen des Verlaufs der Reduktionsvorgänge darf man vielleicht in folgendem erblicken: Das Ausglühen einer Platinelektrode bewirkt ihre Beladung mit Sauerstoff, das Vorbaden in einer Ferro-Ferrilösung beseitigt den grössten Teil dieser Sauerstoffbeladung. Es ist nur wahrscheinlich, dass diese die Platinoberfläche ungleichmässig bedeckt und sie dadurch für dichte und feste Ausbildung von sehr dünnen Diaphragmen nicht besonders geeignet macht. Die in Eisenlösung vorgebadete Elektrode wird sich also für die Ausbildung eines dichten und gleichmässigen Diaphragmas

etwas besser eignen als die ausgeglühte. Andererseits wird an letzterer ein Diaphragma etwas fester haften und gegen mechanischen Angriff widerstandsfähiger sein. Solche mechanischen Einwirkungen sind von der Wasserstoffentwicklung zu erwarten. Wenn wirklich die Hemmungen, die anfangs dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ sich entgegenstellen, auf dem Vorhandensein eines Diaphragmas beruhen, so kann man verstehen, dass sie an nicht ausgeglühter, also glatterer Kathode abgeschwächt sein müssen, die Stromausbeute dieses Vorganges gesteigert sein muss, wie es der Fall ist. Andererseits unterliegt das Diaphragma des Vorganges $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ solchen mechanischen Einflüssen nicht, es kann also eine gleichmässigere, dichtere Beschaffenheit annehmen, die sich in geringerer Porosität und damit stärker polarisierender Wirkung äussert. Dadurch würde sich die bei Versuch 29 zu beobachtende Gegensätzlichkeit in der Einwirkung des Vorbades auf die beiden Reduktionsvorgänge erklären. Man versteht aber auch, dass die Oberfläche einer oft gebrauchten Platinelektrode auch an sich schon gewisse Ungleichförmigkeiten haben und auch dadurch sich etwas ungleichmässig mit dem Diaphragma überziehen kann. Je fester dieses dabei mit der Unterlage in Berührung ist, um so eher kann diese auch aus der ein hohes Oxydationspotential besitzenden Substanz des Diaphragmas Sauerstoff aufnehmen. Geschieht das, so wird erst bei Beginn des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ diese Sauerstoffbeladung durch den Wasserstoff beseitigt, die Elektrode dabei aber auch aufgerauht und für das Haften des diesen Vorgang etwa begleitenden Diaphragmas geeigneter gemacht. So kann der Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ die Wirkung des Ferro-Ferribades für den folgenden Reduktionsvorgang wieder beseitigen, wie es bei Versuch 29a und mehreren anderen der Fall war, während, wenn das Vorbad unmittelbar dem Vorgange $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ voraufgeht, seine Wirkung voll zur Geltung kommt, wie Versuch 30 und 30a zeigen.

Dass diese Wirkungen des Ferro-Ferrivorbades nicht etwa auf Mitwirkung von Spuren von Eisenverbindungen, die auf der Elektrode verblieben, beruhen, wurde durch eine Reihe besonderer Versuche erhärtet. Am besten beweist dies der Umstand, dass auch ein Vorbaden mit einer schwefelsauren Vanadyllösung die gleichen Wirkungen hat wie die des Eisenbades. Auch für diese Versuche wurde die ausgekochte und ausgeglühte Platinelektrode über Nacht in der Vanadyllösung belassen und dann nach gründlichem Abspülen mit Wasser alsbald für die Elektrolyse verwendet.

β) Vorbehandlung der Elektrode mit Vanadylsulfatlösung.

Versuch 31.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$.

Zeit nach Beginn Std.	Zeit nach Beginn Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	ε_h in Volt an der Hilfselektrode	Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt Coulometer	Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt Zelle	Proz. Stromausbeute der Reduktion
	1	+ 0·778	+ 1·157	—	—	100
	6	+ 0·704	+ 1·123	—	—	—
	30	+ 0·674	+ 1·090	—	—	—
1		+ 0·631	+ 1·072	—	—	—
3		+ 0·550	+ 1·025	—	—	—
5		+ 0·433	+ 0·978	—	—	—
5	30	+ 0·350	+ 0·966	—	—	—
6		+ 0·199	+ 0·934	—	—	100
6	6	+ 0·129	+ 0·631	—	—	—
6	15	— 0·304	+ 0·276	7·4	2·1	71·5
6	30	— 0·327	+ 0·205	11·3	6·3	44·0
7		— 0·333	+ 0·229	21·2	7·4	65·0
8		— 0·312	+ 0·248	43·6	6·5	85·0
9		— 0·295	+ 0·276	42·4	2·0	95·0

Fig. 22 veranschaulicht das Ergebnis dieses bei Wiederholung gut reproduzierbaren Versuches und zeigt im Vergleich mit Fig. 19, dass die Wirkung des Vanadylvorbades die gleiche ist wie die des Ferro-Ferribades bei Versuch 29: verstärkte Polarisation von $V^{V} \rightarrow V^{IV}$, schnelles Ansteigen der Ausbeute von $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ nach dem theoretischen Werte. Da die Vanadyllösung ein weit stärkeres Reduktionspotential als die Ferro-Ferrilösung besitzt, befreit sie die Elektrode gründlicher vom Sauerstoff als diese; dadurch ist hier die oben erörterte Nachbeladung mit Sauerstoff durch die Substanz des $V^{V}/^{IV}$-Diaphragmas erschwert, die Erscheinungen gestalten sich deshalb hier stets so wie im günstigsten Falle nach der Vorbehandlung mit der Ferro-Ferrilösung.

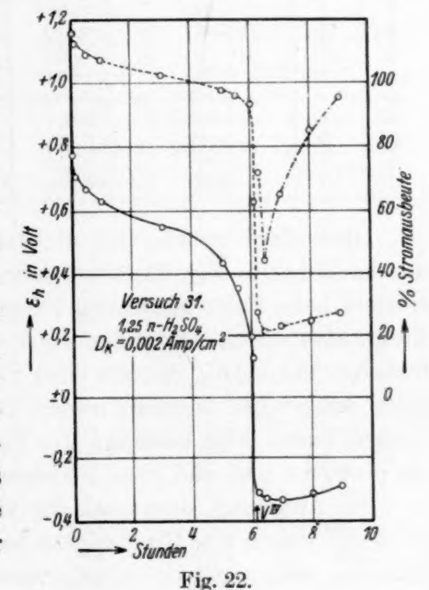


Fig. 22.

Die Verstärkung der Polarisation von $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ liess sich besonders dadurch dartun, dass die Elektrolyse während dieses Vorganges unterbrochen, die Kathode ausgeglüht und in diesem Zustande weiter für diesen Vorgang benutzt wurde. Der folgende Versuch 32 zeigt das Ergebnis.

Versuch 32a und b.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°.

$V^{V} \rightarrow V^{IV}$ 2 Stunden bzw. 1 Stunde an mit Vanadylsulfatlösung vorgebadetem, dann $4^1/_2$ bzw. $5^1/_2$ Stunden weiter an ausgeglühtem, glattem Platindrahtnetz.

a				b			
Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der	
Std.	Min.	Netz-elektrode	Hilfs-elektrode	Std.	Min.	Netz-elektrode	Hilfs-elektrode
	1	+ 0·756	+ 1·141		1	+ 0·763	+ 1·142
	6	+ 0·697	+ 1·111		6	+ 0·699	+ 1·137
	30	+ 0·659	+ 1·078		30	+ 0·657	+ 1·082
1		+ 0·636	+ 1·058	1		+ 0·627	+ 1·058
2		+ 0·596	+ 1·035	Kathode ausgeglüht			
Kathode ausgeglüht				1	1	+ 0·921	+ 1·058
2	1	+ 0·900	+ 1·034	1	3	+ 0·876	+ 1·056
2	3	+ 0·890	+ 1·032	1	6	+ 0·866	+ 1·056
2	15	+ 0·854	+ 1·027	1	15	+ 0·841	+ 1·052
2	30	+ 0·826	+ 1·023	1	30	+ 0·815	+ 1·046
3		+ 0·795	+ 1·014	2		+ 0·782	+ 1·033
5		+ 0·617	+ 0·970	4		+ 0·699	+ 0·993
5	30	+ 0·536	+ 0·947	5	30	+ 0·516	+ 0·959
6	0	+ 0·247	+ 0·911	6		+ 0·122	+ 0·792
6	6	− 0·083	+ 0·560	6	8	− 0·185	+ 0·484
6	30	− 0·328	+ 0·232	6	30	− 0·312	+ 0·218

Diese Zahlenwerte und die den Verlauf von Versuch 32b veranschaulichende Fig. 23 lassen keinen Zweifel darüber, dass die besonders hohe Polarisation von Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ an den vorgebadeten Elektroden durch Ausglühen stark vermindert und auf das bei den früheren Versuchen, die mit einer von vornherein ausgeglühten Elektrode ausgeführt wurden, immer beobachtete Mass zurückgebracht werden kann. Das bestätigt die Vorstellung, dass im ersteren Falle ein glatteres und dichteres Diaphragma entsteht als im letzteren.

Die Annahme, dass auch der eigenartige Verlauf des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ durch ein Diaphragma bedingt ist, wird auch durch diese Versuche noch nicht als sicher erwiesen. Es war deshalb, nachdem die

grosse Empfindlichkeit dieses Vorganges gegen Änderungen der Oberfläche der Platinelektrode sich herausgestellt hatte, notwendig, ihn an einem anderen Kathodenmaterial zu untersuchen. Als solches wurde Gold gewählt.

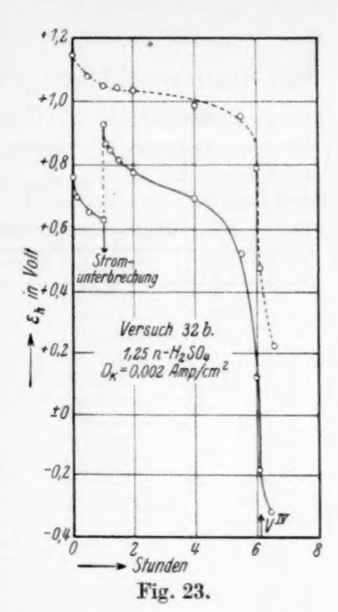


Fig. 23.

d) Der Verlauf der Reduktion $V^V \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$ an Goldelektroden.

Bei den folgenden Versuchen wurde der zeitliche Verlauf der Reduktion an einer Golddrahtnetzkathode untersucht, deren Grösse und Maschenweite der bisher benutzten Platindrahtnetzkathode glichen. Als Hilfselektrode diente, wie bisher, ein Platinblech. Für die Bestimmung der Stromdichtepotentialkurven diente ein kreisrundes, glattes Goldblech von 10 cm² Grösse.

I. Der zeitliche Verlauf an Golddrahtnetzkathoden in 3 norm. H_2SO_4-Lösung.

Versuch 33.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. $V^V \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$. Golddrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·693	+ 1·192	—	—	100
	3	+ 0·704	+ 1·177	—	—	—
	6	+ 0·715	+ 1·162	—	—	—
	15	+ 0·717	+ 1·142	—	—	—
	45	+ 0·735	+ 1·117	—	—	—
1		+ 0·737	+ 1·105	—	—	—
1	30	+ 0·739	+ 1·088	—	—	—
2		+ 0·732	+ 1·082	—	—	—
3		+ 0·719	+ 1·060	—	—	—
5		+ 0·678	+ 1·021	—	—	—
5	30	+ 0·609	+ 1·008	—	—	—
6		— 0·188	+ 0·958	—	—	100
6	5	— 0·345	+ 0·589	—	—	—
6	15	— 0·387	+ 0·266	6·8	3·4	50·0?
6	30	— 0·415	+ 0·201	11·7	8·4	28·0
7		— 0·419	+ 0·222	22·5	15·6	30·5
9		— 0·420	+ 0·240	44·7	20·1	55·0

Versuch 34.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. $V^{IV} \rightarrow V^{III}$. Golddrahtnetz.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	− 0·064	+ 0·942	—	—	100
	2	− 0·091	+ 0·484	—	—	—
	15	− 0·214	+ 0·262	10·6	8·8	17·6
	30	− 0·308	+ 0·195	12·2	7·8	36·0
1		− 0·374	+ 0·199	22·2	11·6	47·5
3	30	− 0·398	+ 0·205	11·4	2·4	79·0
5		− 0·396	+ 0·186	22·9	3·4	85·0
7		− 0·403	+ 0·154	48·4	5·4	89·0
8		− 0·405	+ 0·135	44·4	4·4	90·0
9		− 0·427	+ 0·081	44·5	4·5	90·0

Versuch 35.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $D_k = 0·002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$. Golddrahtnetz, über Nacht in 0·2 atomarer Ferro-Ferrilösung vorgebadet.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·610	+ 1·192	—	—	100
	3	+ 0·644	+ 1·183	—	—	—
	6	+ 0·674	+ 1·166	—	—	—
	15	+ 0·693	+ 1·149	—	—	—
	30	+ 0·704	+ 1·127	—	—	—
	45	+ 0·712	+ 1·115	—	—	—
1		+ 0·716	+ 1·107	—	—	—
1	15	+ 0·712	+ 1·095	—	—	—
1	30	+ 0·710	+ 1·092	—	—	—
3		+ 0·699	+ 1·066	—	—	—
5		+ 0·657	+ 1·025	—	—	—
5	30	+ 0·631	+ 1·006	—	—	—
6		+ 0·444	+ 0·964	—	—	100
6	7	− 0·288	+ 0·572	—	—	—
6	15	− 0·354	+ 0·229	5·9	2·0	66·0?
6	30	− 0·385	+ 0·207	10·8	7·0	35·0
7		− 0·388	+ 0·203	20·9	11·3	46·0
9		− 0·370	+ 0.183	40·0	11·2	72·0
11		− 0·368	+ 0·169	43·6	7·2	83·5
13		− 0·362	+ 0·147	43·4	4·4	90·0

Versuch 36.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $D_k = 0{\cdot}004$ Amp./cm². Stromstärke 0·2 Amp. 18°. $V^V \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$. Golddrahtnetz in 0·2 atomarer 50:50-Ferro-Ferrilösung vorgebadet.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·483	+ 1·177	—	—	100
	3	+ 0·508	+ 1·151	—	—	—
	7	+ 0·525	+ 1·140	—	—	—
	15	+ 0·538	+ 1·120	—	—	—
	30	+ 0·546	+ 1·100	—	—	—
1		+ 0·529	+ 1·077	—	—	—
1	30	+ 0·508	+ 1·058	—	—	—
2	30	+ 0·356	+ 1·015	—	—	—
2	45	+ 0·233	+ 0·996	—	—	—
3		— 0·105	+ 0·954	—	—	100
3	2	— 0·183	+ 0·568	—	—	—
3	8	— 0·235	+ 0·292	8·4	2·8	67·0?
3	15	— 0·310	+ 0·240	11·6	6·6	43·0
3	30	— 0·369	+ 0·232	25·7	17·0	34·0
4	30	— 0·394	+ 0·234	45·6	22·0	52·0
5	30	— 0·391	+ 0·194	45·9	17·9	61·0
6	30	— 0·382	+ 0·157	46·1	15·2	67·0
7	30	— 0·382	+ 0·119	46·4	13·0	72·0
8	30	— 0·378	+ 0·071	46·6	10·0	78·5

Versuch 37.

0·25 atomare V-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. $D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. Golddrahtnetz, 14 Stunden mit 2 Amp. in 3 norm. H_2SO_4 vorpolarisiert.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·951	+ 1·181	—	—	100
	6	+ 0·934	+ 1·157	—	—	—
	30	+ 0·906	+ 1·125	—	—	—
1		+ 0·873	+ 1·110	—	—	—
3		+ 0·717	+ 1·065	—	—	—
5	30	+ 0·552	+ 1·002	—	—	—
6		+ 0·156	+ 0·951	—	—	100
6	7	— 0·271	+ 0·249	—	—	—
6	15	— 0·333	+ 0·208	6·8	2·2	69·0?
6	30	— 0·344	+ 0·214	11·3	5·9	48·0
7		— 0·350	+ 0·223	22·2	7·4	67·0
9		— 0·311	+ 0·200	42·4	5·9	86·0

Die Ergebnisse der Versuche 33 bis 37 werden durch die Kurven der Fig. 24 bis 28 veranschaulicht.

Diese zeigen, dass der Verlauf der Reduktion an Goldkathoden in der Hauptsache mit dem an Platinkathoden übereinstimmt, dass insbesondere das Ansteigen der Stromausbeute für Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ bei fortschreitender Reduktion auch hier zu beobachten ist, und so langsam vor sich geht, dass der Höchstwert der Stromausbeute erst

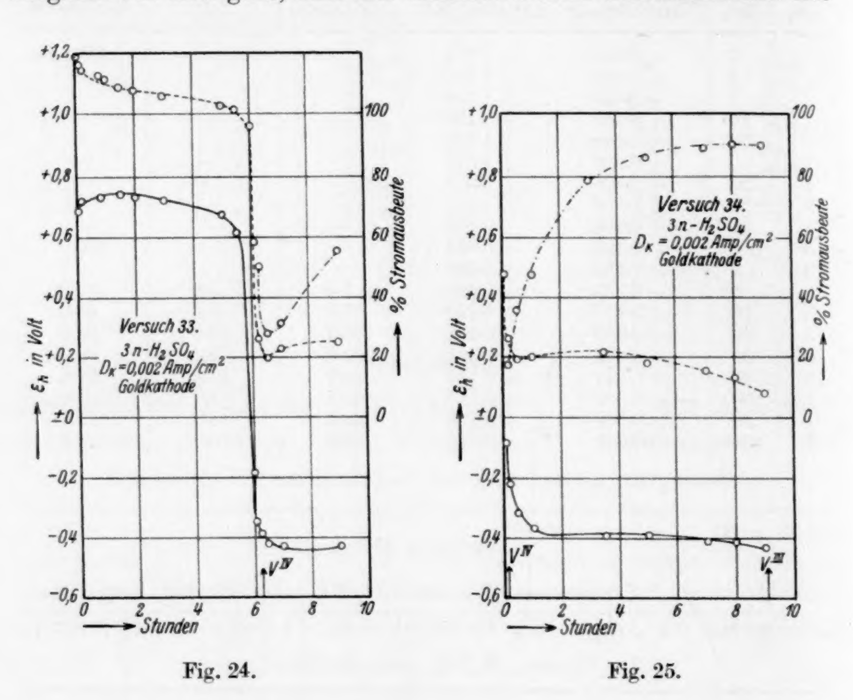


Fig. 24. Fig. 25.

erreicht wird, wenn schon mehr als die Hälfte des V^{IV} zu V^{III} reduziert ist. Hieran ändert auch ein Vorbaden der Elektrode in Ferro-Ferrilösung nichts, wie der Vergleich von Versuch 34 und 35 zeigt. Das ist nach dem, was über die Wirkung dieses Vorbadens beim Platin gesagt wurde, nur verständlich, da an der Goldkathode eine Veränderung, wie sie die Platinkathode durch Ausglühen erfährt, nicht eintreten kann.

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der Gold- und der Platinelektrode zeigt sich nur bei Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$. Denn hier liegt das Kathodenpotential im Anfange auffallend unedel, geht dann durch

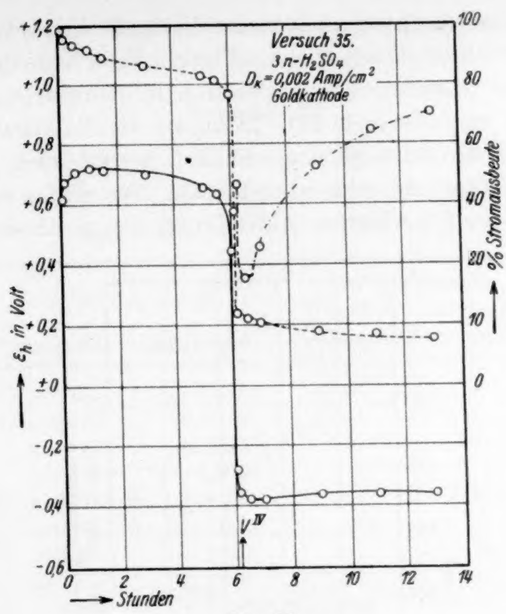

Versuch 35.
3 n-H_2SO_4
D_K = 0,002 Amp/cm²
Goldkathode
ε_h in Volt
% Stromausbeute
V^{IV}
Stunden

Fig. 26.

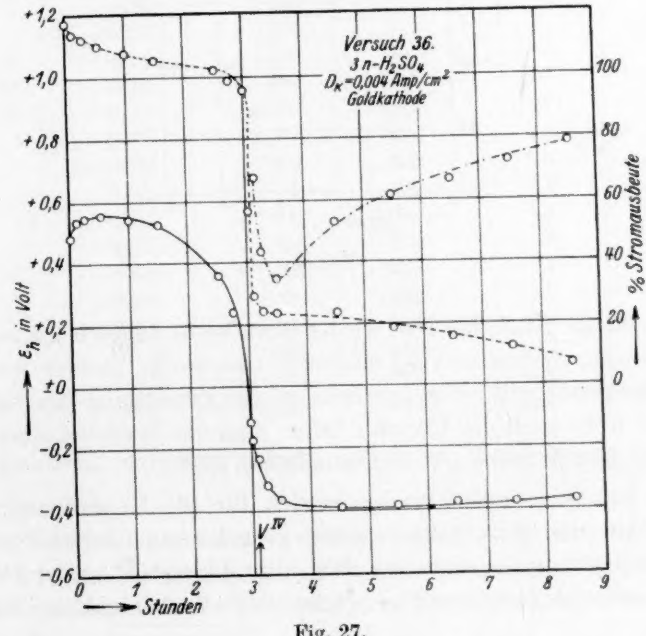

Versuch 36.
3 n-H_2SO_4
D_K = 0,004 Amp/cm²
Goldkathode
ε_h in Volt
% Stromausbeute
V^{IV}
Stunden

Fig. 27.

ein flaches Maximum, um im späteren Verlaufe dieses Vorganges eine ähnliche Lage anzunehmen wie am Platin. Eine Ausnahme tritt aber ein, wenn die Goldelektrode kathodisch in Schwefelsäure energisch vorpolarisiert war (Versuch 37). Dann ist die Polarisation bei Vorgang $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ im Anfange ungewöhnlich gering, aber sie steigt im Verlaufe des Vorganges sehr erheblich an. Das dürfte mit der durch die Vorbehandlung bedingten Aufrauhung der Kathode zusammen-

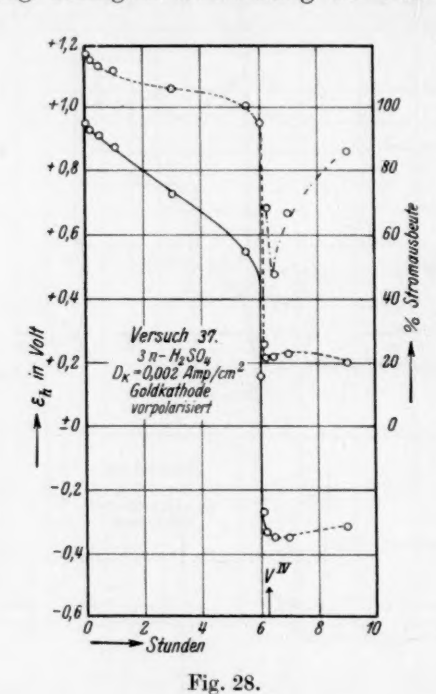


Fig. 28.

hängen, die im Laufe der Zeit wieder zurückgeht, ähnlich wie auch eine Platinierung, freilich erst bei längerem Gebrauche, dichter wird. Die hierin hervortretende Veränderlichkeit der Oberfläche der Goldelektrode ist wohl auch die Ursache dafür, dass die Erscheinungen an ihr nicht in allen Stücken gut reproduzierbar sind.

Als am günstigsten erwies es sich für die Reproduzierbarkeit, wenn man die mit Salpetersäure ausgekochte Goldelektrode in Ferro-Ferrilösung vorbadete. Für die folgenden, in 1·25 norm. H_2SO_4 ausgeführten Versuche wurde diese Vorbehandlung stets angewandt.

II. Der zeitliche Verlauf an Golddrahtnetzkathoden in 1·25 norm. H_2SO_4-Lösung.

Versuch 38.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. Golddrahtnetz in 50:50-Ferro-Ferrilösung vorgebadet. $V^V \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III} \rightarrow V^{II}$.

Zeit nach Beginn		ε_h in Volt an der		Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt		Proz. Stromausbeute der Reduktion
Std.	Min.	Netzelektrode	Hilfselektrode	Coulometer	Zelle	
	1	+ 0·712	+ 1·131	—	—	100
	3	+ 0·740	+ 1·118	—	—	—
	6	+ 0·748	+ 1·111	—	—	—
	15	+ 0·765	+ 1·095	—	—	—
	21	+ 0·774	+ 1·087	—	—	—
	30	+ 0·778	+ 1·074	—	—	—
	45	+ 0·767	+ 1·066	—	—	—
1		+ 0·757	+ 1·056	—	—	—
3		+ 0·699	+ 1·006	—	—	—
5		+ 0.638	+ 0·958	—	—	—
5	30	+ 0·598	+ 0·943	—	—	—
6		— 0·208	+ 0·905	—	—	100
6	6	— 0·496	+ 0·566	—	—	—
6	15	— 0·593	+ 0·394	6·4	3·7	42·0
6	30	— 0·656	+ 0·189	11·8	8·7	26·5
7		— 0·656	+ 0·230	11·7	5·6	52·0
8		— 0·635	+ 0·254	22·0	7·0	68·0
10		— 0·595	+ 0·275	44·5	8·7	80·5
12		— 0·573	+ 0·235	45·6	6·4	86·0
14		— 0·559	— 0·026	46·6	5·2	89·0
14	30	— 0·555	— 0·130	23·8	2·8	88·5
15		— 0·567	— 0·152	23·8	2·7	88·5
17		— 0·616	— 0·217	22·1	4·8	78·0
20		— 0·633	— 0·239	22·0	7·4	66·5
23		— 0·675	— 0·255	22·6	16·2	28·0
32		— 0·691	— 0·259	22·1	22·0	0·5

Die Endlösung enthielt 90% ihres anfänglichen Vanadingehalts als V^{II}.

Der Versuch konnte gut reproduziert werden. Bis der Reduktionsgrad die völlige Umwandlung des anfänglichen Vanadingehalts in die V^{III}-Stufe anzeigt, ist der Verlauf dieses Versuches durch die Kurven der Fig. 29 veranschaulicht.

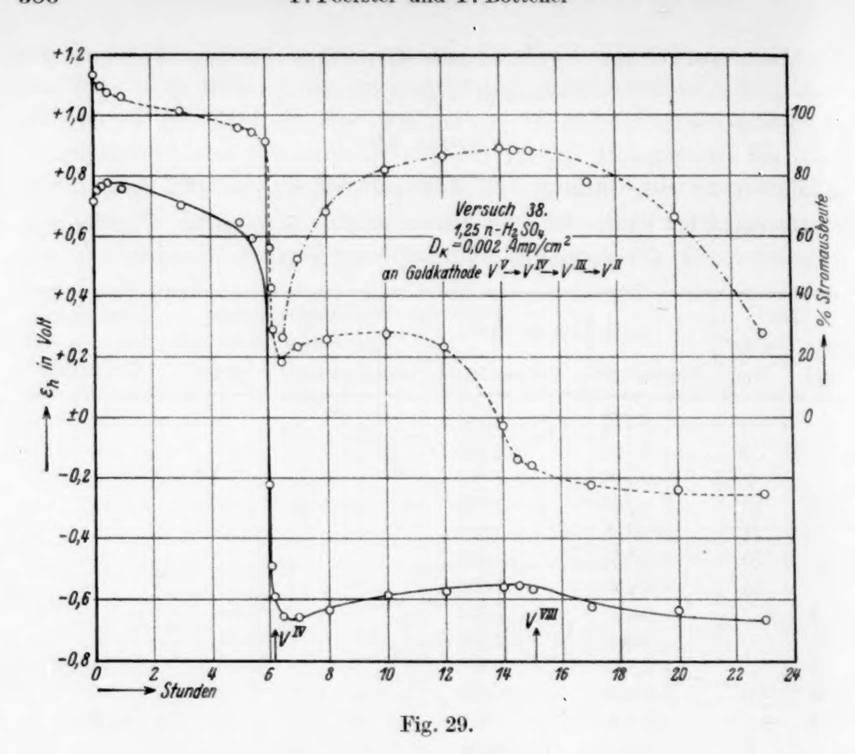


Fig. 29.

Versuch 39.

0·25 atomare V-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. $D_k = 0{\cdot}002$ Amp./cm². Stromstärke 0·1 Amp. 18°. Golddrahtnetz in 50:50-Ferro-Ferrilösung vorgebadet. $V^{IV} \to V^{III}$.

Zeit nach Beginn Std.	Min.	ε_h in Volt an der Netzelektrode	Hilfselektrode	Kubikzentimeter Wasserstoff entwickelt Coulometer	Zelle	Proz. Stromausbeute der Reduktion
	1	+ 0·079	+ 0·718	—	—	100
	3	— 0·071	+ 0·275	—	—	—
	15	— 0·353	+ 0·167	9·9	7·0	29·0
	30	— 0·426	+ 0·192	12·5	7·5	40·0
1		— 0·440	+ 0·200	22·4	11·6	48·0
2		— 0·453	+ 0·200	45·6	17·3	62·0
4		— 0·462	+ 0·187	46·0	8·2	82·0
6		— 0·434	+ 0·160	43·5	5·4	87·5
8		— 0·405	+ 0·122	44·0	4·8	89·0
9		— 0·416	+ 0·071	44·9	4·8	90·5
10		— 0·427	+ 0·042	46·1	5·3	88·5

Der Reduktionsgrad der Endlösung entsprach der reinen V^{III}-Stufe.

Die Kurven der Fig. 30 veranschaulichen den Verlauf des Versuches 39.

Die Ergebnisse dieser in 1·25 norm. H_2SO_4 ausgeführten Versuche stimmen im wesentlichen mit denen der in 3 norm. H_2SO_4 durchgeführten Versuche überein; die Depolarisation im Anfange des Vorganges $V^V \rightarrow V^{IV}$ ist ein wenig stärker ausgeprägt. Auffallend ist das hohe Kathodenpotential, das sich bei Versuch 38 nach Eintritt der Wasserstoffentwicklung zeigt. Es liegt um mehr als 0·2 Volt unedler als bei Versuch 39, bei dem es etwa die in den Versuchen 33 bis 37 erreichten Beträge aufweist. Es handelt sich bei Versuch 38 um eine besonders hohe Lage der Überspannung der Wasserstoffentwicklung an der Goldelektrode, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte, keinesfalls aber im Verbleiben eines vom Vorgange $V^V \rightarrow V^{IV}$ herrührenden Diaphragmas gesucht werden darf, da diese sehr unedle Potentiallage auch über den ganzen Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$ noch bestehen bleibt, bei dem solche Diaphragmenreste sicher reduziert werden mussten.

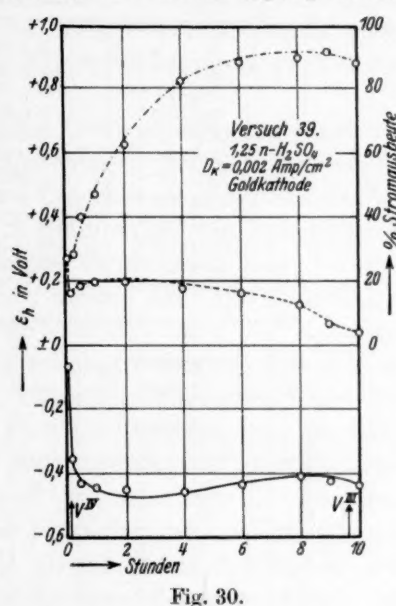


Fig. 30.

Bevor die am Golddrahtnetz beobachteten Erscheinungen näher erörtert werden, müssen die bei der Untersuchung der Stromdichtepotentialkurven am Goldblech gemachten Beobachtungen besprochen werden.

III. Die Stromdichtepotentialkurven am Goldblech für Vorgang $V^V \rightarrow V^{IV}$.

α) In 3 norm. H_2SO_4.

Die Versuchsanordnung war die mit der glatten Platinkathode benutzte; es wurden zunächst wieder für die 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung die Stromdichtepotentialkurven ermittelt. Hierbei brauchten die einzelnen Stromdichten immer nur 30 Minuten aufrecht erhalten zu werden: die Potentiale stellten sich nach wenigen Minuten ein und blieben über mindestens 20 Minuten innerhalb ± 1 Millivolt konstant.

Versuch 40.

0·25 atomare 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung in 3 norm. H_2SO_4. 18°. Goldblech.

D_k in Amp./cm²	Kathodenpotential ε_h bei steigender D_k	Kathodenpotential ε_h bei abnehmender D_k
0	+ 1·062	+ 1·062
0·1 · 10⁻⁴	+ 1·040	+ 1·020
0·2 · 10⁻⁴	+ 1·022	+ 0·997
0·4 · 10⁻⁴	+ 0·994	+ 0·965
0·8 · 10⁻⁴	+ 0·955	+ 0·931
1·6 · 10⁻⁴	+ 0·908	+ 0·908
3·2 · 10⁻⁴	+ 0·838	+ 0·882
6·4 · 10⁻⁴	+ 0·791	+ 0·853
13·0 · 10⁻⁴	+ 0·761	+ 0·830
26·0 · 10⁻⁴	+ 0·749	+ 0·810
50·0 · 10⁻⁴	+ 0·728	+ 0·779
100·0 · 10⁻⁴	+ 0·706	—

Fig. 31.

Wie diese Werte und ihre Veranschaulichung in Fig. 31 sowie schon die schnelle Einstellung aller beobachteten Potentialwerte lehren, ist hier der Verlauf der Stromdichtepotentialkurve für die 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung in 3 norm. H_2SO_4 ein völlig stetiger, von dem am glatten Platin zu beobachtenden ganz verschiedener: nirgends macht sich die Neigung zur Ausbildung einer Grenzlinie bemerkbar, wie es der Fall sein müsste, wenn bei dem Versuch ein Diaphragma in irgendeinem Zeitpunkte des Reduktionsverlaufs sich ausgebildet hätte. Die beobachtete Polarisation ist hier also allein von den dem Vorgange $VO_2^{\cdot} + 2H^{\cdot} + \ominus \rightarrow VO^{\cdot\cdot} + H_2O$ entgegenstehenden Reaktionswiderständen veranlasst. Wie auch sonst in ähnlichen Fällen[1]) tritt durch den

[1]) Z. B. F. Haber und R. Russ, Z. physikal. Ch. 47, 257. 1906.

Vorgang selbst eine Verminderung der Polarisierung ein; die Potentiale liegen beim Stromdichterückgang edler als beim Aufgang, indem die den Reduktionsvorgang vermittelnde vorübergehende Wasserstoffbeladung die Elektrodenfläche etwas aufrauht. Die Aufrauhung geht aber von selbst wieder zurück, so dass bei den kleinsten Stromdichten sogar eine schwache Steigerung der Polarisation gegenüber dem Anstieg bemerkbar wird.

Diese Beobachtungen fanden ihre volle Bestätigung durch die Untersuchung der Unterbrechungspotentiale. Bis zur Stromdichte $200 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm^2 hinauf ging bei Unterbrechung des Stromes das Kathodenpotential innerhalb von 5 Minuten auf das Ruhepotential zurück, auch wenn jede polarisierende Stromdichte über $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm^2 1 Stunde aufrecht erhalten worden war. Die Einstellungszeit von 5 Minuten ist die an Goldelektroden für V^{V}/V^{IV}-Lösungen mindestens erforderliche, wie oben erwähnt. Dass sie mit den am Platin nach Überschreiten einer Grenzlinie hervortretenden Einstellungszeiten nichts zu tun hat, lehrt die Tatsache, dass am Golde die gleiche Zeit zur Rückkehr auf das Ruhepotential als erforderlich gefunden wurde, ob die Stromdichte $0{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ oder $200 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm^2 betrug, und dass die innerhalb dieser Einstellungszeit zu beobachtende Potentialänderung immer etwa die gleiche (5 bis 7 Millivolt) war. Eine eingehende Wiedergabe dieser Versuchsreihe erübrigt sich. Bemerkenswert ist, dass bei dieser die Kurven, die für die einzelnen nach jedesmaliger 5 Minuten währender Stromunterbrechung angelegten und dann meist 1 Stunde aufrecht erhaltenen Stromdichten die dann beobachteten Kathodenpotentiale wiedergeben, für Anstieg und Abstieg der Stromdichte sehr nahe zusammenfallen. Das steht im Einklange mit der oben ausgesprochenen Deutung einer Verschiedenheit der Potentiale bei Anstieg und Abstieg: dort hatte die Elektrodenoberfläche nicht Zeit und Ruhe, die durch die Vorbehandlung an ihr vollzogene Änderung wieder auszugleichen, hier aber war das besser möglich.

Da bei den Untersuchungen über den zeitlichen Reduktionsverlauf am Golddrahtnetz im Anfange des Vorganges $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ eine auffallend hohe Polarisation beobachtet war, wurde schliesslich Versuch 41 statt mit einer 50:50-V^{V}/V^{IV}-Lösung mit einer 98:2-V^{V}/V^{IV}-Lösung wiederholt. Das Ergebnis war aber ganz das gleiche wie dort; schnelle Potentialeinstellung bei allen Stromdichten und ganz stetiger Verlauf der Stromdichtepotentialkurve.

Hiernach konnte am glatten Goldblech für den Vorgang $V^V \rightarrow V^{IV}$ in 3 norm. H_2SO_4-Lösung keinerlei Anhalt für das Auftreten eines Diaphragmas gefunden werden; die bei diesem Vorgang hervortretende Polarisation beruht unter diesen Versuchsbedingungen nur auf den unmittelbar wirksamen chemischen Reaktionswiderständen.

β) In 1·25 norm. H_2SO_4.

Anders ist der Verlauf der Stromdichtepotentialkurve für $V^V \rightarrow V^{IV}$, wenn statt der mit 3 norm. H_2SO_4 hergestellten Vanadinlösung die mit 1·25 norm. H_2SO_4 bereitete 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung benutzt wird. Hier ähnelt der Verlauf der Polarisation am Goldblech dem am glatten Platin: es zeigen sich Verzögerungserscheinungen in der Potentialeinstellung bei einzelnen Stromdichten. Daher muss hier zur Kennzeichnung der Erscheinungen wieder der Verlauf der zeitlichen Potentialeinstellung berücksichtigt werden.

Versuch 42. 0·25 atomare 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. 18°. Glattes Goldblech.

Stromdichte D_k in Amp./cm²	Aufsteigende Polarisierung			Absteigende Polarisierung		
	Zeit nach Einschaltung der D_k Std.	Min.	ε_h in Volt	Zeit nach Einschaltung der D_k Std.	Min.	ε_h in Volt
0		30	+ 1·023		30	+ 1·020
0·1 · 10⁻⁴		30	+ 0·994		30	+ 0·990
0·2 · 10⁻⁴		30	+ 0·956		30	+ 0·964
0·4 · 10⁻⁴		30	+ 0·910		30	+ 0·927
0·8 · 10⁻⁴		30	+ 0·850		30	+ 0·840
		10	+ 0·764		10	+ 0·762
1·6 · 10⁻⁴	2		+ 0·720		20	+ 0·750
	5		+ 0·697	14		+ 0·675
3·2 · 10⁻⁴		45	+ 0·648		30	+ 0·605
		10	+ 0·590			
6·4 · 10⁻⁴	1	30	+ 0·621	1		+ 0·501
13·0 · 10⁻⁴		45	+ 0·590	1		+ 0·443
26·0 · 10⁻⁴		45	+ 0·548		10	+ 0·393
				1	30	+ 0·374
		10	+ 0·436		10	+ 0·393
50·0 · 10⁻⁴	2		+ 0·322		30	+ 0·314
	13		+ 0·325	2		+ 0·314
100·0 · 10⁻⁴		30	+ 0·207			—

Diese Werte und die sie veranschaulichenden Kurven der Fig. 32 zeigen, dass in der mit 1·25 norm. H_2SO_4 hergestellten V^V/V^{IV}-Lösung am Goldblech eine viel höhere Polarisation hervortritt als in der stärker

sauren Lösung. Die jetzt reichlichere Hydrolyse erzeugt auf der Kathode ein spannungsverbrauchendes Diaphragma. Dessen Ausbildung wird erkennbar bei $1 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² durch die hier zuerst hervortretende zeitliche Steigerung der Polarisation; da diese aber auch schon bei kleineren D_k recht beträchtlich ist, kann auch da schon eine schwache Diaphragmenbildung mitwirken. Von den Erscheinungen am glatten Platin unterscheiden sich aber die am Goldblech zu beobachtenden dadurch, dass die Diaphragmenbildung, also das oben geschilderte Wechselspiel zwischen Neubildung und Lockerung bzw. Auflösung des Diaphragmas, auch durch längere Polarisierung mit $1 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² nicht zu Ende ist, sondern dass bei der höheren Stromdichte, bei Versuch 42 bei $50 \cdot 10^{-4} = 0 \cdot 005$ Amp./cm², noch einmal eine zeitliche

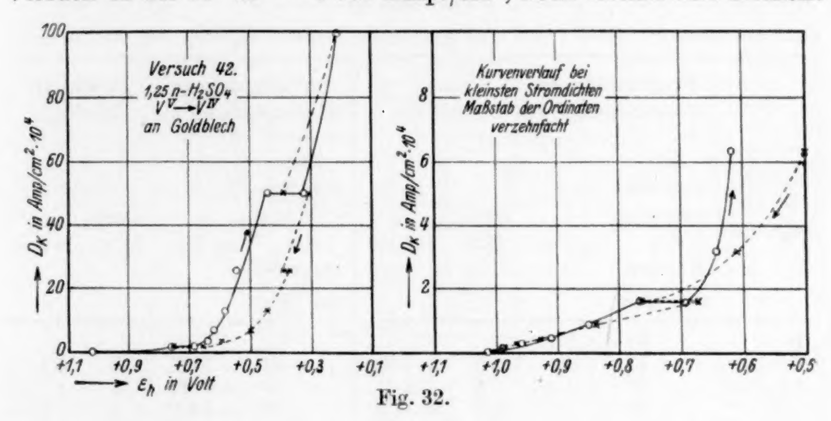


Fig. 32.

Potentialsteigerung von mehr als 0·1 Volt hervortritt, durch deren Wirkung die weitere Verdoppelung der Stromdichte wiederum das Potential um mehr als 0·1 Volt unedler macht, so dass es im ganzen bei dieser $D_k = 0 \cdot 01$ Amp./cm² um 0·5 Volt unedler liegt als in der stärker sauren Lösung bei Versuch 40. Dass das diese Wirkungen hervorbringende Diaphragma aber ein recht instabiles, leicht wieder sich lockerndes Gebilde ist, lehrt die Beobachtung, dass beim Zurückgehen auf $D_k = 50 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² das Potential zunächst stark nach der edleren Seite verschoben erscheint, aber bei längerer Polarisierung wieder die beim Aufstieg angenommene unedle Lage zurückgewinnt, ja etwas überschreitet. Dass bei weiterem Zurückgehen der Stromdichte erheblich unedlere Werte beobachtet werden als beim Anstieg, ist wieder auf das nur langsame Verschwinden des Diaphragmas bei kleineren Stromdichten zurückzuführen, wie es für die Platinanode

oben erörtert wurde. Wird die Polarisierung beim Aufstieg über kürzere Zeiten vorgenommen als bei dem hier besprochenen Versuche, so erhält man abweichende Erscheinungen, wie sie aber für unvollständige Ausbildung des Diaphragmas nur zu erwarten sind.

Das Auftreten eines Diaphragmas wird auch hier durch den zeitlichen Gang der Unterbrechungspotentiale erhärtet. Bei deren Bewertung muss, wie oben erwähnt, die Langsamkeit der Einstellung der Ruhepotentiale am Golde berücksichtigt werden; sie braucht, wie oben erwähnt, etwa 5 Minuten und ändert dabei das Potential um 5 bis 7 Millivolt. Nur grössere zeitliche Änderungen können also die Gegenwart eines Diaphragmas anzeigen.

Versuch 43.

0·25 atomare 50:50-V^{V}/V^{IV}-Lösung in 1·25 norm. H_2SO_4. 18°. Goldblech.

Stromdichte D_k in Amp./cm²	Stromdurchgang bei aufsteigender D_k			Stromunterbrechung		Stromdurchgang bei absteigender D_k			Stromunterbrechung	
	Zeit nach Einschaltung des Stromes Std.	Min.	ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt	Zeit nach Einschaltung des Stromes Std.	Min.	ε_h in Volt	Dauer Min.	ε_h in Volt
0		30	+ 1·024		—					
0·1·10^{-4}		30	+ 0·978	5	+ 1·022		30	+ 0·981	5	+ 1·022
0·2·10^{-4}		30	+ 0·941	5	+ 1·022		30	+ 0·965	5	+ 1·020
0·4·10^{-4}		30	+ 0·897	5	+ 1·022		30	+ 0·928	5	+ 1·022
0·8·10^{-4}	1		+ 0·828	5	+ 1·020		30	+ 0·870	5	+ 1·022
			—	1	+ 1·007					
1·6·10^{-4}	1		+ 0·703	5	+ 1·020		30	+ 0·804	5	+ 1·020
			—	1	+ 0·993		10	+ 0·708	1	+ 1·015
3·2·10^{-4}	1		+ 0·645	5	+ 1·020	1		+ 0·693	15	+ 1·022
		10	+ 0·598	1	+ 0·998		10		1	+ 1·002
6·4·10^{-4}	1		+ 0·627	10	+ 1·022	1		+ 0·586	15	+ 1·022
		10	+ 0·577	1	+ 0·993		10	+ 0·500	1	+ 0·992
13·0·10^{-4}	1	30	+ 0·593	10	+ 1·020	1		+ 0·486	15	+ 1·022
		10	+ 0·381	1	+ 0·919		10	+ 0·443	1	+ 0·950
	5		+ 0·354	2	+ 0·996	4		+ 0·449	2	+ 1·002
26·0·10^{-4}	5	30	+ 0·334	5	+ 1·014	13		+ 0·453	15	+ 1·022
	15		+ 0·339	15	+ 1·022					
		10	+ 0·329	1	+ 0·908		10	+ 0·351	1	+ 0·973
50·0·10^{-4}	1		+ 0·307	2	+ 0·985	1		+ 0·338	2	+ 1·002
	2	30	+ 0·299	15	+ 1·020	4		+ 0·310	15	+ 1·022
		10	+ 0·283	1	+ 0·908					
100·0·10^{-4}	1		+ 0·249	2	+ 0·966					
	5		+ 0·231	15	+ 1·022					

Bei diesem Versuche, für den Fig. 33 den Potentialverlauf bei auf- und bei absteigender Stromdichte veranschaulicht, tritt, wie aus den zeitlichen Änderungen der Potentiale hervorgeht, die nachträgliche Weiterbildung des Diaphragmas schon bei $26 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² hervor, also bei der halben D_k, bei welcher dies in Versuch 42 beobachtet war; bei den höheren Stromdichten verstärkt sie sich auch hier immer noch. Für die Unterbrechungspotentiale, deren Verfolgung das Hauptziel dieses Versuches war, bemerkt man bei aufsteigender Stromdichte schon bei $1{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² einen zeitlichen Potentialanstieg, der grösser ist als bei der normalen Potentialeinstellung; noch mehr zeigt sich dies bei den nächst höheren Strom-

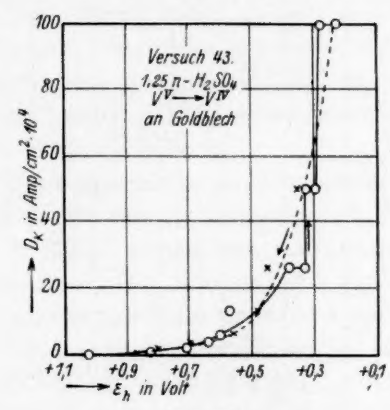


Fig. 33.

dichten, bis dann auch eine beträchtliche Verlangsamung der Rückkehr auf das Ruhepotential bei den höheren Stromdichten hervortritt. Bei absteigender Stromdichte hört diese Erscheinung aber schon bei $3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² auf, indem jetzt die Änderung des Potentials etwa die normale bei der Einstellung an einer Goldelektrode ist. Diese Beobachtungen bestätigen das Ergebnis von Versuch 42, nach dem am Goldblech in der schwächer sauren Lösung schon bei sehr kleiner D_k Diaphragmenbildung eintritt, die sich bei höheren Stromdichten sehr erheblich verstärkt; sie zeigen weiter, dass bei absteigender Stromdichte bei deren kleinen Werten das vorher entstandene Diaphragma so gelockert und seine Neubildung dicht auf der Kathode so verzögert ist, dass jetzt der Elektrolyt genügend rasch die Elektrode erreichen kann, um ihr in der dafür üblichen Zeit das Gleichgewichtspotential zu erteilen.

Da sich aus diesen Versuchen ergab, dass die Änderung des Schwefelsäuregehalts der Ausgangslösung von 3·0 norm. auf 1·25 norm. für die Ausbildung des Diaphragmas am Goldblech sich als sehr bedeutungsvoll erwies, wurde schliesslich noch ein Versuch 44 ausgeführt, in dessen Verlaufe die Säurekonzentration durch Zugabe konzentrierter Schwefelsäure zum Elektrolyten von 1·25 norm. auf 3·0 norm. erhöht wurde. Dies geschah ganz langsam, so dass die Temperatursteigerung nur 4° betrug und sehr bald wieder ausgeglichen war. Es genügt, den Verlauf dieses Versuches durch Fig. 34 zu veranschaulichen. Man sieht, dass, nachdem auch hier bei $D_k = 26 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² starke Diaphragmenbildung eingetreten ist

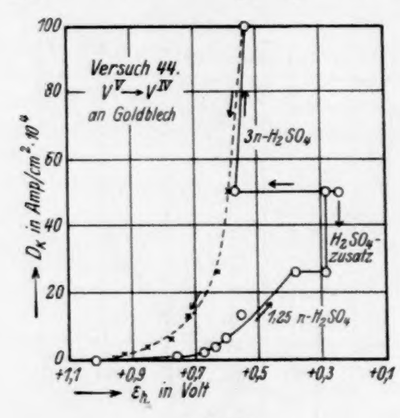


Fig. 34.

und sich bei $D_k = 50 \cdot 10^{-4}$ Amp. noch etwas verstärkt hat, der bei dieser D_k unter Stromdurchgang vorgenommene Zusatz der Schwefelsäure das Potential um 0·335 Volt edler macht, und nun die weiter auf- und dann absteigende D_k einen ganz stetigen Verlauf der Kurven veranlasst. Auch als nach Schluss dieses Versuches neue 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung in 3 norm. H_2SO_4 an die unverändert gebliebene Elektrode gebracht und eine neue Stromdichtepotentialkurve aufgenommen wurde, behielten die Potentiale für die gleichen Stromdichten die aus Fig. 34 hervorgehenden Werte nahezu bei.

Vergleicht man die Kurven für 3 norm. H_2SO_4 der Fig. 34 mit denen der Fig. 31, so ergibt sich, dass die anfangs in 1·25 norm. H_2SO_4-Lösung mit einem Diaphragma überzogene Elektrode in der stärker sauren Lösung eine erheblich höhere Polarisation zeigt als da, wo sie nur mit dem stark sauren Elektrolyten in Berührung kam.

Z. B. für $D_k = 50 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² liegt jetzt das Potential bei +0·580 Volt, früher bei +0·728 Volt. Das kann nur darin seinen Grund haben, dass der Säurezusatz das Diaphragma nicht völlig beseitigt, sondern nur sehr erheblich geschwächt hat, dass also auch in 3 norm. H_2SO_4-Lösung unter Umständen ein schwaches Diaphragma sich halten kann, ähnlich wie es auch immer der Fall war, wenn die Stromdichte bei absteigender Polarisierung unter die Werte gesenkt wurde, bei denen aufsteigende Polarisierung das Diaphragma erzeugte.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass am glatten Goldblech die Möglichkeit des Auftretens eines Diaphragmas bei Vorgang $V^V \rightarrow V^{IV}$ gegeben ist, dass aber die 3 norm. H_2SO_4 für sein Erscheinen etwa an der Grenze steht, so dass es hier bald ganz ausbleibt, bald hervortritt, dann aber sehr erheblich schwächer als in der die Hydrolyse stärker begünstigenden, weniger sauren Lösung. Aber auch in dieser bedarf es höherer Stromdichte, damit das Diaphragma zu voller Wirkung gelangt.

Unter diesen Umständen ist es kaum möglich, die Beobachtungen am glatten Goldblech mit den die Zeitpotentialkurven am Golddrahtnetz betreffenden streng zu vergleichen. Denn an diesem ist einerseits die Konzentrationspolarisation, also auch die Hydrolyse des Elektrolyten, geringer als am Goldblech, andererseits kann ein Diaphragma am Drahtnetz wohl rein mechanisch besser haften als am glatten Blech. So versteht man es, dass in der 1·25 norm. sauren Lösung am Golddrahtnetz bei der hier allein angewandten kleinen Stromdichte von $0{\cdot}002 = 20 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² die Polarisation verhältnismässig gering ist: bei Versuch 38 liegt das Potential, bei dem die 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung erreicht ist, bei +0·699 Volt, während es am Goldblech bei aufsteigender D_k nach Versuch 42 bei +0·57 Volt liegt, nachdem hier schon ein schwaches Diaphragma sich gebildet hat. Da stets an der glatten Elektrode die Polarisation höher ist als an einer Netzelektrode, braucht der hier beobachtete Unterschied nicht auf ein Ausbleiben des Diaphragmas am Drahtnetz gedeutet zu werden, um so weniger, als am Platin ganz ähnliche Potentiallagen gefunden wurden.

Bei der kleinen D_k von 0·002 Amp./cm² ist in 3 norm. H_2SO_4-Lösung das Potential, bei dem die 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung am Golddrahtnetz erreicht wird (Versuch 33 und 35) etwas unedler, +0·719 bzw. +0·699 Volt, als das am Goldblech aus Versuch 40 sich ergebende von +0·75 Volt. Dieser Abstand liegt in der entgegengesetzten Richtung als er sonst zwischen Drahtnetz und glattem Blech beobachtet wurde; es ist nicht

ausgeschlossen, dass ein schwaches Diaphragma das Potential am Drahtnetz gesteigert hat. Dafür spricht, dass bei der höheren $D_k = 0{\cdot}004$ Amp./cm² (Versuch 36) das Potential der 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung bei $+0{\cdot}51$ Volt gefunden wurde. Hier ist offenbar starke Diaphragmenbildung eingetreten. Dass sie hierbei aber auch schwächer ausfallen kann, lehrte die Wiederholung dieses Versuches, wobei die 50:50-V^V/V^{IV}-Lösung bei $+0{\cdot}633$ Volt erreicht wurde, während für die gleiche Stromdichte am Blech aus Versuch 40 sich $+0{\cdot}74$ Volt ergeben, ein Zeichen nur für die an Goldkathoden von mannigfachen Zufälligkeiten beeinflusste Entstehung des Diaphragmas.

Besonders bemerkenswert ist aber, wie oben schon erwähnt, bei allen am nicht vorpolarisierten Golddrahtnetz aufgenommenen Zeitpotentialkurven im Beginne des Vorganges $V^V \rightarrow V^{IV}$ die starke Polarisation und deren baldige Wiederverminderung, also der anfängliche Gang der Kurven durch einen Höchstwert, der wieder in der schwächer sauren Lösung ausgesprochener hervortritt als in der stärker sauren. Hier muss sich also zunächst stets ein Diaphragma bilden, aber durch den Reduktionsvorgang bald wieder gelockert werden. Etwas Ähnliches wurde bei der Reduktion der Molybdänsäure, zumal in der schwefelsauren Lösung beobachtet, hier aber trat es am Platin ebenso wie am Golde auf. Vermutlich ist an letzterem die Adsorption des aus der V^V- und der V^{IV}-Stufe entstehenden Hydrolysenproduktes so stark, dass alsbald nach Beginn des Reduktionsvorganges dieses die Kathode sehr dicht überzieht. An seinen kleinen Poren führt dann die Reduktion der kleinen, hier die Kathode noch berührenden V^V-Mengen sehr schnell zu deren völligem Verschwinden: die Nachbildung des Diaphragmas wird dadurch erschwert, während der Angriff der Säure des Elektrolyten es lockert, so dass schliesslich im stationären Zustande ein wesentlich grösserporiges, weniger Spannung verbrauchendes Diaphragma übrigbleibt. Diese Vermutung wird gestützt durch die Tatsache, dass, wenn man im Anfange des Vorganges $V^V \rightarrow V^{IV}$, dann, wenn das Kathodenpotential zu steigen begonnen hat, die Elektrode aus dem Elektrolyten entfernt und in Salpetersäure auskocht, gut auswäscht und zurückbringt, bei Wiedereinschalten des Stromes die hohe Polarisation und ihr rascher Rückgang aufs neue eintritt. Es ist also nicht etwa die am Anfange der Reduktion vorhandene reine V^V-Lösung die Ursache der Erscheinung. Die Ausbildung des gedachten, zweifellos sehr dünnen Diaphragmas wird, wie man leicht einsieht, verhindert, wenn die Elektrodenoberfläche durch vorauf-

gehende starke Wasserstoffentwicklung aufgerauht ist, wie es bei Versuch 37 der Fall war. Dann ist die Polarisation in ihrem zeitlichen Gange vorwiegend durch das allmähliche Verschwinden dieser Aufrauhung und die dadurch auch für das Haften eines Diaphragmas günstiger werdende Oberflächenbeschaffenheit des Golddrahtnetzes bestimmt. Sehr auffallend ist es, dass in der stärker sauren Lösung die Stromdichtepotentialkurven selbst in einer 98:2-V^V/V^{IV}-Lösung am glatten Goldblech keine Anzeichen des Auftretens des Diaphragmas geben; die für seine Entstehung erforderliche Oberflächenbeschaffenheit scheint an eng begrenzte, aber schwer zu ermittelnde Bedingungen gebunden zu sein. Nur so können alle diese auf den ersten Blick recht widerspruchsvoll erscheinenden, auf den Vorgang $V^V \rightarrow V^{IV}$ bezüglichen Beobachtungen an Goldelektroden verstanden werden.

IV. Die Stromdichtepotentialkurven am Goldblech für Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$.

Ähnlich wie am glatten Platinblech führten schon sehr kleine Stromdichten, z. B. von $0 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm², auch am glatten Goldblech in einer 50:50-V^{IV}/V^{III}-Lösung zu zeitlich stark veränderlichen Potentialen, denen auch zeitlich veränderliche Unterbrechungspotentiale entsprechen. Schon bei $0 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² treten diese Potentiale in das die Entladung von Wasserstoffionen zu freiem Wasserstoff gestattende Gebiet, um dann bei weiter gesteigerter Stromdichte stetig und nun ohne grössere zeitliche Änderung weiter anzusteigen. Das gilt sowohl für Lösungen, die mit 1·25 norm. H_2SO_4, als auch für solche, die mit 3 norm. H_2SO_4 hergestellt sind. Wenn auch Wasserstoffentwicklung erst bei den höheren Stromdichten sichtbar wird, so ist deren Auftreten von keiner besonderen Potentialsteigerung begleitet. Es kann also die voraufgehende starke Polarisierung durch die Wasserstoffbeladung der Elektrode veranlasst sein, und braucht die zeitliche Änderung dabei nicht auf Diaphragmenbildung zu beruhen, die freilich hierbei wieder auch nicht ausgeschlossen ist, sondern sehr wohl am Zustandekommen der starken Polarisation mitwirken kann.

Wenn somit an der glatten Goldkathode ebensowenig wie an der glatten Platinkathode ein unmittelbarer experimenteller Beweis für eine den Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ begleitende Diaphragmenbildung erbracht werden kann, so ist für deren Annahme doch mittelbar die Tatsache bedeutungsvoll, dass die zeitliche Ausbeutesteigerung bei diesem Vor-

gange in etwa gleicher Weise an Gold- wie an Platinkathoden zu beobachten ist. Sie ist also vom Elektrodenmaterial als solchem unabhängig, ihr Ursprung muss also im Elektrolyten gesucht werden. Aus der Analogie mit den beim Vorgange $Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ beobachteten Erscheinungen ergab sich für diesen Einfluss des Elektrolyten die Vorstellung, dass die Ausbildung eines aus Hydrolysenprodukten von V^{IV} und V^{III} bestehenden und daher durch den Verbrauch von V^{IV} wieder verschwindenden Diaphragmas die zeitliche Ausbeutesteigerung des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ verursacht. Gegen diese Annahme spricht keine der beobachteten Tatsachen, sie lassen sich vielmehr alle unschwer mit ihr in Einklang bringen, zumal wenn man berücksichtigt, dass die Wirksamkeit eines Diaphragmas durch die Art seines Haftens an der Elektrode mannigfache Abstufungen erfahren kann, und diese Haftfestigkeit besonders an einer zugleich gasentwickelnden Kathode durch deren Oberflächenbeschaffenheit leicht nicht unerheblich beeinflusst werden kann. Die zur Deutung der Eigenart des Vorganges $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ entwickelte Auffassung dürfte danach berechtigt sein.

6. Schlussbemerkung.

In den elektrolytischen Reduktionsvorgängen $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$ liegt nach den im voraufgehenden beschriebenen Untersuchungen ein zweiter Fall vor, bei dem, wie bei den Vorgängen $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$, die Elektrodenvorgänge dadurch ein besonderes, durch gesteigerte Polarisation gekennzeichnetes Gepräge erhalten, dass glatte Platin- und Goldkathoden einen der mechanischen Passivität oder Bedeckungspassivität entsprechenden Zustand annehmen, und dass dieser Zustand durch die Vorgänge selbst erzeugt und in ihrem Verlauf später oder früher wieder beseitigt wird.

7. Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Das elektromotorische Verhalten von 50:50-V^{V}/V^{IV}-, V^{IV}/V^{III}- und V^{III}/V^{II}-Lösungen wurde in schwefelsaurer Lösung für verschiedene Aciditäten und Gesamtkonzentrationen bestimmt. Die Gleichgewichtspotentiale werden für die V^{V}/V^{IV}- und die V^{IV}/V^{III}-Lösungen mit abnehmender Acidität unedler, ihre Änderung ist aber, wenn das analytisch bestimmbare Verhältnis der Konzentrationen der beiden Wertigkeitsstufen mit dem ihrer Aktivitäten gleichgesetzt wird, höchstens in grober Annäherung das nach der Aktivität der Schwefelsäurelösungen zu erwartende. An Platin-, Iridium- und

Goldelektroden wurden für die gleiche Lösung nahe die gleichen Ruhepotentiale gefunden.

2. Die elektrolytische Reduktion an platinierter Drahtnetzelektrode verläuft für $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ ohne merkliche Polarisation, für $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ aber unter erheblicher Polarisation, die unter ungünstigen Bedingungen, zu hoher Stromdichte und zu niederer Temperatur, bis in das Gebiet der Wasserstoffentwicklung führen kann. Der Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$ ist schon nach der Lage der Ruhepotentiale von V^{III}/V^{II}-Lösungen an platinierter Kathode ausgeschlossen.

3. An glatter Platindrahtnetzelektrode verläuft $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ mit sehr erheblicher, den Betrag der möglichen Konzentrationspolarisation weit übersteigender Polarisation, die aber bei 18° und bis 0·004 Amp./cm² noch nicht in das Gebiet der Wasserstoffentwicklung führt, bevor V^{V} verschwunden ist. In dieses gelangt aber das Kathodenpotential, sobald Vorgang $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ beginnt. Dieser verläuft unter steigender, in seinem späteren Verlaufe sehr guter Stromausbeute und wird schliesslich gefolgt von Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$, der unter allmählich sinkender Stromausbeute bis zu nahe vollständiger Reduktion des Vanadiums zur V^{II}-Stufe führt.

4. Die hohe Polarisation des Vorganges $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ an glatter Platinkathode ist, wie die Verfolgung der Stromdichtepotentialkurven und der Unterbrechungspotentiale lehrt, durch das Auftreten eines Diaphragmas auf der Kathode bedingt.

5. Werden sehr schwach saure Lösungen, die V^{V} neben V^{IV} oder nur eine dieser Wertigkeitsstufen enthalten, kurze Zeit zwischen blanken Platinelektroden elektrolysiert, so treten auf der Kathode vanadinhaltige Niederschläge auf, aber nur dann, wenn beide Stufen in der Lösung enthalten sind. Daraus wird wahrscheinlich, dass das bei $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ auftretende Diaphragma aus Hydrolysenprodukten besteht, die beide Wertigkeitsstufen enthalten.

6. Die zeitliche Änderung der Stromausbeute bei $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ ist an sich nicht von der Wasserstoffbeladung der Kathode bedingt, sie kann aber in ihrem zeitlichen Gange und dem erreichten Höchstbetrage etwas beeinflusst werden durch Vorbaden der Platinelektrode in Ferro-Ferri- oder in Vanadylsulfatlösung. Dieses Vorbaden erhöht auch die Polarisation von $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ noch um ein Geringes; wahrscheinlich bedingt es gleichmässigere Oberflächenbeschaffenheit als das Ausglühen des Platins.

7. An einer Golddrahtnetzelektrode treten ganz ähnliche Erscheinungen auf wie an glatter Platindrahtnetzkathode, insbesondere auch die zeitliche Steigerung der Stromausbeute von $V^{IV} \rightarrow V^{III}$, sowie die in gleicher Weise wie am Platin auch hier nachweisbare Diaphragmenbildung bei $V^{V} \rightarrow V^{IV}$.

8. Als Grund für die an glattem Platin und an Gold in sehr ähnlicher Weise hervortretende Steigerung der Stromausbeute bei $V^{IV} \rightarrow V^{III}$ ist wie für $V^{V} \rightarrow V^{IV}$ das Auftreten eines Diaphragmas anzunehmen, das in dem Masse wie V^{IV} verbraucht wird, verschwindet und, solange es die Kathode bedeckt, die Wasserstoffentwicklung gegenüber der Reduktion begünstigt.

9. Der Vorgang $V^{III} \rightarrow V^{II}$ verläuft in saurer Lösung ohne besonders gesteigerte Polarisation an glattem Platin und am Golde; er ist von zunehmender Wasserstoffentwicklung begleitet, eine Diaphragmenbildung kommt bei ihm nicht in Betracht.

10. Durch den Nachweis, dass glatte Platin- oder Goldkathoden bei den Vorgängen $V^{V} \rightarrow V^{IV} \rightarrow V^{III}$ sich mit dünnen, spannungsverbrauchenden Diaphragmen überziehen, ist neben $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{V} \rightarrow Mo^{III}$ ein zweiter Fall festgestellt, bei dem ein der mechanischen Passivität entsprechender Zustand an der Kathode bei der elektrolytischen Reduktion starke Polarisation veranlasst.

Dresden, 15. Oktober 1930.

Die Festigkeit der Adsorptionsschichten.

Von

D. Talmud, S. Suchowolskaja und N. Lubman.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 30.)

Es wird eine Theorie vorgeschlagen (von D. Talmud), nach welcher flüssige Adsorptionsschichten an der Grenze Luft | wässerige Lösung einer oberflächenaktiven Lösung im Konzentrationsgebiet, welches zur Bildung einer gesättigten Schicht nicht hinreicht, „sich verfestigen". Die Festigkeit der festen Adsorptionsschichten hat in demselben Gebiete ein Maximum. Es wird die Beziehung zwischen der Festigkeit der Adsorptionsschicht und der Stabilität der Luftblasen klargelegt. Es werden Versuchsergebnisse an löslichen und unlöslichen oberflächenaktiven Substanzen angeführt, welche die Theorie bestätigen.

1. Theoretischer Teil.

In einer anderen[1]) Mitteilung wurde die Theorie der Stabilität der Luftblasen dargelegt, welche der eine von uns[2]) vorgeschlagen hatte, wobei den wesentlichen Teil dieser Theorie folgende Vorstellung über die Festigkeit der Adsorptionsschichten darstellt.

Bei der Bildung der Adsorptionsschicht an der Grenzfläche Luft | Lösung einer oberflächenaktiven Substanz ändert sich anfangs, wo die Konzentration der oberflächenaktiven Substanz noch sehr gering ist, die Oberflächenspannung an der Grenzfläche nicht. Dies entspricht scheinbar dem Falle, wo die polaren Moleküle an der Wasseroberfläche horizontal gelagert sind, wo sie nicht orientiert sind. Dabei muss angenommen werden, dass die polaren Gruppen der oberflächenaktiven Substanz noch sehr wenig hydratisiert sind, da die bedeutende Hydratation der am Wasser liegenden gesamten nicht polaren Kette die vorwiegende Hydratation der polaren Gruppe hemmt. Bei weiterer Steigerung der Konzentration der Lösung der oberflächenaktiven Substanz beginnt, gleichzeitig mit dem Beginn der Abnahme der Oberflächenspannung, an der Grenze Lösung | Luft

---

[1]) D. Talmud und S. Suchowolskaja. Stabilität des elementaren Schaumes. Z. physikal. Ch. (im Druck). [2]) D. Talmud, Entwicklung der theoretischen Anschauungen über das Wesen der Flotationsprozesse. Nichteisenmetalle Nr. 1, S. 68, Jan. 1930 (russisch).

eine teilweise Orientierung der polaren Moleküle in der Adsorptionsschicht, bestehend in einer stärkeren Hydratation der polaren Gruppen. In der gesättigten Adsorptionsschicht, wo die polaren Moleküle vollkommen orientiert sind, und die Oberflächenspannung an der Grenzfläche ihr Minimum erreicht, sind die polaren Gruppen sämtlicher Moleküle hydratisiert. In der gesättigten Adsorptionsschicht ist jedoch diese Hydratation der polaren Gruppen eine minimale, da auf ein und dieselbe Hydratschicht die grösste Anzahl polarer Gruppen der Moleküle von dichtester Packung kommt.

Wir kamen somit zu dem Schluss, dass in der Schicht, welche aus noch horizontal liegenden, nicht orientierten Molekülen besteht, die Hydratation der polaren Gruppen minimal ist. In der gesättigten Schicht der vertikal stehenden, vollkommen orientierten Moleküle ist die Hydratation der polaren Gruppen ebenfalls eine minimale. Folglich muss das Hydratationsmaximum der polaren Gruppen zwischen diesen beiden verschiedenen Sättigungsgraden der Adsorptionsschicht entsprechenden Punkten liegen.

In diesem engen Gebiete der maximalen Hydratation der polaren Gruppen in der Adsorptionsschicht sind die polaren Moleküle nur teilweise orientiert, d. h. 1. sie sind unter einem gewissen Winkel zur Oberfläche geneigt und 2. in bezug auf die Wärmebewegung verhalten sie sich nicht wie ein zweidimensionaler Kristall der gesättigten Adsorptionsschicht, sondern wie eine Mesophase, ein „zweidimensionaler flüssiger Kristall". All dies muss dazu führen, dass im Gebiete der maximalen Hydratation die Kette der polaren Moleküle, sich durchflechtend, ein dem lyophilen Gel analoges System bilden, d. h. vor allem ein System, welches eine mechanische Festigkeit gegen Verschiebung aufweist. Dabei ist es klar, dass, je länger die Kette des polaren Moleküls ist, um so höher die Verkettungszahl unter den Molekülen und folglich um so grösser die Festigkeit der Adsorptionsschicht und umgekehrt, je löslicher das Molekül sein wird, um so geringer wird die Festigkeit im Gebiete der maximalen Hydratation sein.

In dem Masse, als die Adsorptionsschicht sich der Sättigung nähert, d. h. in dem Masse, als die polaren Moleküle mehr und mehr eine vertikale Orientierung annehmen und die polaren Moleküle weniger hydratisiert werden, wird die Festigkeit der Adsorptionsschicht abnehmen und erreicht für die flüssige Adsorptionsschicht den Wert Null und für die feste Adsorptionsschicht eine gewisse konstante Festigkeit.

Die weiter unten beschriebenen Messungen der das Häutchen zerreissenden Drehkraft eines Glaszylinders, welcher an der Grenzfläche Lösung | Luft sich befand und welche Kraft zweifellos als Mass der Festigkeit der Adsorptionsschicht dienen kann, bestätigen das Vorhandensein eines stark ausgesprochenen Maximums der Festigkeit der Adsorptionsschicht vor der Bildung einer gesättigten Schicht. Dabei wurde das Vorhandensein eines Festigkeitsmaximums nicht nur für feste, sondern auch für flüssige unlösliche und lösliche Schichten festgestellt.

Das Zusammenfallen des Gebietes der maximalen Hydratation und folglich der maximalen Festigkeit der Adsorptionsschicht mit dem Gebiete der maximalen Stabilität der Luftblasen ermöglichte den Beweis der Behauptung (siehe die obenerwähnte Mitteilung), dass die Ursache der Stabilität der Blasen die „Verfestigung" der Adsorptionsschicht darstellt.

Vom molekularkinetischen Standpunkt aus muss man sich die „Verfestigung" der ungesättigten Adsorptionsschichten, wenigstens qualitativ, auf folgende Weise vorstellen. Bei der kleinen Konzentration des oberflächenaktiven Stoffes in der Adsorptionsschicht bleiben nur die polaren Gruppen fest an der Wasseroberfläche haften. Die fast horizontal liegende nichtpolare Kette, die an einem Ende befestigt ist, ist in einer Drehbewegung begriffen und beschreibt auf der Oberfläche einen Kreis, dessen Radius der Kettenlänge gleich ist. Mit dem Anwachsen der Konzentration polarer Moleküle in der Adsorptionsschicht erweisen sich die nichtpolaren, einander abstossenden Ketten als unter einem gewissen Winkel gelagert. Der Radius des vom Kettenende beschriebenen Kreises ist jetzt kleiner als die Länge des Moleküls. Dabei müssen die VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte zwischen den polaren Gruppen (deren Restvalenz bei der Adsorption durch die Wasseroberfläche abgesättigt worden ist), sehr stark zunehmen; dies muss aber die Drehung der geneigten Ketten unmöglich machen, weil diese letzten einander schneiden („Verflechtung"). Bei Konzentrationen, bei welchen der vom Kettenende beschriebene Kreis kleiner oder gleich dem Umfang der polaren Gruppe (gesättigte Adsorptionsschicht) ist, hört die immer wachsende Anziehungskraft zwischen den polaren Gruppen auf, das Drehen der nichtpolaren Kette zu verhindern.

Trotz der stark vergrösserten VAN DER WAALSschen Kräfte zwischen den polaren Gruppen, kann man die dabei stattfindende Festig-

keitsverminderung der Adsorptionsschicht analog erklären, wie K. H. Meyer[1]) die kleinere Zerreissfestigkeit des Zuckerkristalls (Gleitung der Moleküle) im Vergleich zur Zerreissfestigkeit der Cellulose senkrecht zur Fadenachse (die echte Zerreissoberfläche ist in diesem Falle mehrfach grösser).

Endlich kann man noch die Zerstörung des Zustands erhöhter Festigkeit der Adsorptionsschicht in Schaumbläschen, welche durch Gleitung der unterhalb liegenden Wasserschichten hervorgerufen wird („schwarze Flocken"), auf folgende Weise erklären. Ist die Anzahl der durch die polaren Gruppen orientierten Wasserschichten sehr klein, so hört auch die Wärmebewegung der polaren Gruppe nicht völlig auf, folglich ist dabei die polare Gruppe nicht fest in der Wasseroberfläche gebunden. Die Tatsache, dass eine völlige Orientierung der Oberflächenschicht mit dem Eindringen der orientierenden Kräfte bis zu relativ grosser Tiefe verbunden ist, ist mit denAnschauungen vieler Autoren in Einklang[2]).

2. Experimenteller Teil.

An der Oberfläche kolloider Lösungen bilden sich oft feste Gelhäutchen, wie z. B. an Eiweisssolen[3]), an Solen von Peptonen[4]), einigen Farbstoffen[5]), an Metallsolen, welche Schutzkolloide enthalten[6]), usw.

Messungen der Oberflächenviscosität ähnlicher Häutchen wurden zuerst von Plateau[7]) vorgenommen, indem er die Dämpfung einer schwingenden Magnetnadel beobachtete (an der Flüssigkeitsoberfläche erfolgt das Abklingen rascher als innerhalb der Flüssigkeit). Diese Methode gibt leider keine verlässlichen Resultate.

Die ersten einwandfreien Messungen der Oberflächenviscosität wurden von Schütt[8]) durch Bestimmung des Torsionswinkels an einem dünnen Faden (an welchem eine kleine an der Flüssigkeitsoberfläche liegende Glasplatte befestigt war), welcher nötig ist, um die Platte im Falle eines festen Häutchens zu verschieben, ausgeführt.

Neuerdings haben H. Mouquin und C. K. Rideal[9]) die Festigkeit monomolekularer Schichten von Palmitin- und Stearinsäure mit

---

[1]) K. H. Meyer, Koll. Z. **53**, 13. 1930. [2]) Siehe insbesondere Trillat, Z. Physik 1930. [3]) Ramsden, Z. physikal. Ch. **47**, 336. 1904. [4]) Metcalf, Z. physikal. Ch. **52**, 1. 1905. [5]) Rohde, Ann. Physik (7) **19**, 935. 1906. [6]) Plogmeier, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **11**, 393. 1909. [7]) Plateau, Statique des liquides **2**, 261. 1873. [8]) Schütt, Ann. Physik (4) **13**, 712. 1904. [9]) H. Mouquin und C. K. Rideal, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 690. 1927.

einer geistreichen Methode gemessen, deren Verwirklichung jedoch leider nicht als einwandfrei angesehen werden kann. Diese Methode besteht darin, dass unter der Oberfläche der Flüssigkeit sich eine Zylinderplatte bewegt, während auf die Oberfläche des Häutchens ein Staubkörnchen gebracht wird, dessen Verschiebung mit Hilfe eines Mikroskopes gemessen wird. Beim Stillstehen der Platte kehrt das Körnchen so lange in seine Anfangslage zurück, bis die Deformation die Elastizitätsgrenze nicht übertraf, d. h. bis zur Winkelgeschwindigkeit, welche das Häutchen noch eben nicht zerreisst.

Mit einem etwas umgeänderten ROHDEschen Apparat hat REHBINDER Messungen der Oberflächenfestigkeit von Saponin- und Seifenlösungen an der Grenzfläche Lösung | Luft und Lösung | Benzol ausgeführt[1]).

Die Methode unserer Messungen war im wesentlichen dieselbe wie bei O. ROHDE[2]) und bestand in folgendem. An das horizontal drehbare Drehköpfchen ist an einem dünnen Quarzfaden ein Glasschwimmer (von zylindrischer Form) befestigt. Der Schwimmer ist bis zur Hälfte in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Wenn an der Flüssigkeitsoberfläche kein festes Häutchen ist, so folgt bei langsamer Drehung des Fadens der Schwimmer dem Faden. Wenn dagegen an der Oberfläche sich ein festes Häutchen gebildet hat, so muss erst der Faden bis zu einem gewissen Winkel gedreht werden, bevor der Schwimmer das Oberflächenhäutchen dem zerreissenden Faden folgt. Wenn wir den Winkel φ, den Radius des Querschnitts vom Quarzfaden r, seine Länge l und den Torsionsmodul des Quarzes $\frac{1}{c} = 3{\cdot}7 \cdot 10^{11}$ kennen, so haben wir für den Grenzwert des Torsionsmomentes

$$P = 3{\cdot}7 \cdot 10^{11} \frac{\varphi \cdot r^4}{l} \,\mathrm{Dyn/cm}$$

und für die zerreissende Torsionskraft M, bezogen auf die Längeneinheit

$$M = \frac{P}{\pi d^2} \,\mathrm{Dyn/cm}\,,$$

wo d gleich dem Durchmesser des Schwimmers.

Zur grösseren Genauigkeit der Beobachtung wurde an die Mitte der oberen Fläche des Schwimmers ein langer Glasfaden befestigt,

[1]) Arbeit des V. MENDELEJEFF Kongresses in Kasan 1928. [2]) O. ROHDE, loc. cit.

dessen Ablenkung mit Hilfe eines Okularmikrometers leicht beobachtet werden kann.

Die Häutchen der unlöslichen oberflächenaktiven Substanzen wurden aus Lösungen der oberflächenaktiven Substanzen in Petroläther aufgetragen, wie dies in der anderen Mitteilung beschrieben ist. Die Winkelablesung bei der Drehung wurde mit Hilfe eines Nonius vorgenommen, und es wurde das Mittel mehrerer Ablesungen genommen. Die Versuchsergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Unlösliche Adsorptionsschichten.

1. Palmitinsäure.

Fadendicke $16 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 20·5 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·35 cm.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
1·34	1·2	0·4
1·96	11·9	3·9
2·59	12·2	4·1
3·93	9·9	3·3
5·19	7·2	2·5
7·78 (monomolekular)	5·7	1·9

Fig. 1 stellt die entsprechende Kurve dar.

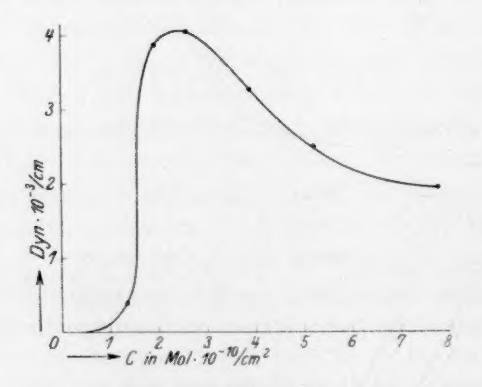


Fig. 1. Palmitinsäure.

2. Oleinsaures Äthyl.

Fadendicke $16 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 16·0 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·35 cm.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
0·28	2·2	0·9
0·51	8·3	3·5
0·56	8·5	3·6
2·22	1·9	0·8
5·55	0·07	0·02
(= 0·9 der monomol. Schicht)		

3. Cetylalkohol.

Fadendicke $16 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 12·5 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·35 cm.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
1·48	3·4	1·4
2·21	4·7	2·5
2·95	7·9	4·4
3·69	3·6	2·0
5·53	4·3	2·4
(= 0·7 monomol. Schicht)		

4. Oleinsäure.

Fadendicke $12 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 16·8 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·35 cm.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
0·46	6·5	2·7
0·91	9·0	3·9
1·36	13·7	5·9
1·82	9·4	4·0
2·73	6·5	2·7
(monomolekulare Schicht)		
3·65	3·6	1·5
5·47	1·8	0·7
7·29	0·7	0·2

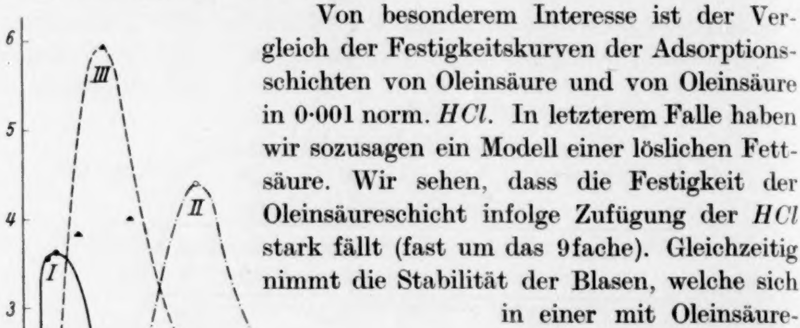
5. Oleinsäure auf 0·001 norm. *HCl*.

Fadendicke $10{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 9·5 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·32 cm.

Grad der Bedeckung in 10^{-10} Mol/cm²	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
0·87	2·5	0·4
1·31	4·7	0·7
1·74	4·3	0·6
2·61	0·4	0·07

In Fig. 2 sind die entsprechenden Kurven dargestellt.

Wir sehen, dass im Falle einer festen Adsorptionsschicht (Palmitinsäure) die Festigkeit der Schicht, nachdem sie ihr Maximum erreichte, bis zu einer gewissen konstanten Grösse fällt; im Falle flüssiger Adsorptionsschichten (alle übrigen) fällt die Festigkeit nach erreichtem Maximum fast auf Null.



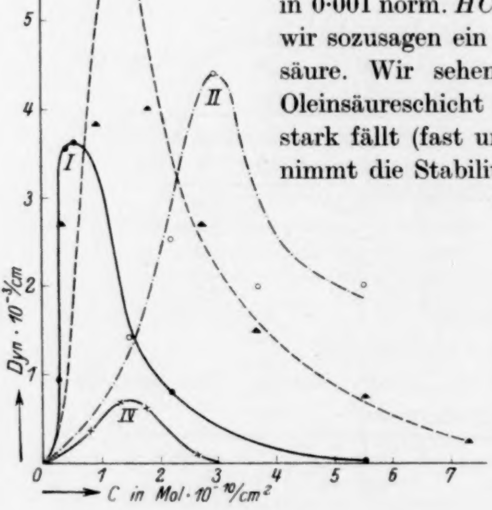


Fig. 2.

I Oleinsaures Äthyl. *II* Cetylalkohol. *III* Oleinsäure. *IV* Oleinsäure auf 0·001 norm. *HCl*.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Festigkeitskurven der Adsorptionsschichten von Oleinsäure und von Oleinsäure in 0·001 norm. *HCl*. In letzterem Falle haben wir sozusagen ein Modell einer löslichen Fettsäure. Wir sehen, dass die Festigkeit der Oleinsäureschicht infolge Zufügung der *HCl* stark fällt (fast um das 9fache). Gleichzeitig nimmt die Stabilität der Blasen, welche sich in einer mit Oleinsäureschicht bedeckten 0·001 norm. *HCl*-Lösung bilden, nur um weniger als um das 2fache abnimmt (siehe Fig. 3, Kurve II), im Vergleich zur Stabilität der Blasen, welche sich in reinem, mit einer Oleinsäureschicht bedecktem Wasser (Kurve I) bilden, zu. Für lösliche oberflächenaktive Substanzen nimmt die Stabilität sogar zu. Die Erklärung dieser, in der schon erwähnten Mitteilung ausführlich beschriebenen, interessanten Tatsache besteht darin, dass in den Adsorptionsschichten der Blasen, welche sich in Lösungen oberflächenaktiver Substanzen bilden, der Grad der Stabilität nicht nur von der Festigkeit der Adsorptionsschicht entstanden im Gebiete ihrer maximalen Hydratation, abhängt, sondern auch von der Gleitgeschwindigkeit der Wasserschichten in den Blasenwänden unter der Adsorptionsschicht. Je geringer diese Gleitgeschwindigkeit, um so langsamer wird das Maximum der Hydratation gestört, um so grösser die Stabilität. Für die löslichen oberflächenaktiven Substanzen ist

aber die Gleitgeschwindigkeit der Wasserschichten geringer als für die unlöslichen Schichten, weil im Gebiete der teilweisen Orientierung in den löslichen Molekülen sich nicht nur die polaren Gruppen hydratisieren, sondern auch die nichtpolare Kette.

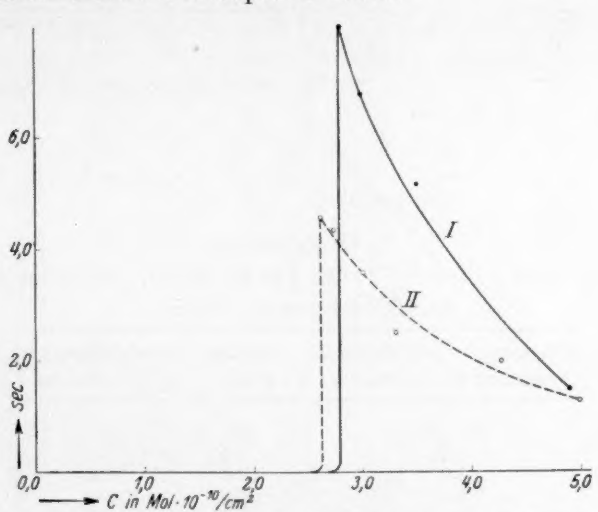


Fig. 3. *I* **Oleinsäure auf Wasser.** *II* **Oleinsäure auf 0·001 norm.** *HCl.*

In den folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse mit löslichen oberflächenaktiven Substanzen zusammengestellt. In der Fig. 4 sind die entsprechenden Kurven dargestellt. Wir sehen, dass die absoluten Werte der Festigkeit hinter denen der unlöslichen oberflächenaktiven Substanzen zurückbleiben, jedoch Kurven vom selben Charakter ergeben. Ausserdem bestätigt der Vergleich der Festigkeit der Adsorptionsschichten von Heptyl- (Kurve I) und Octylsäure (Kurve II) die starke Abhängigkeit der Festigkeit von der Länge der Ketten.

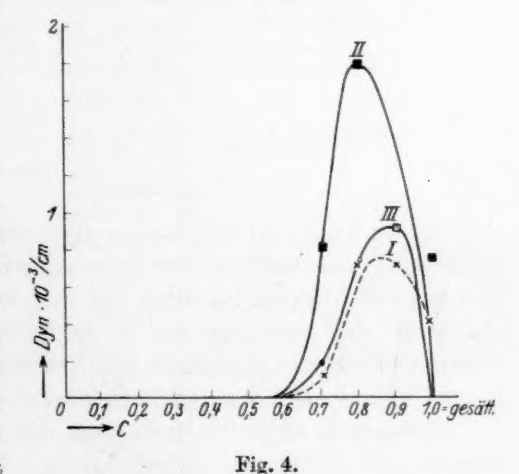


Fig. 4.

I **Heptylsäure.** *II* **Octylsäure.** *III* **Anilin.**

Lösliche Adsorptionsschichten.

6. Heptylsäure.

Fadendicke $10{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 10·0 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·32 cm.

Konzentration in Teilen der gesättigten Lösung	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
0·0—0·6	0	0
0·7	0·7	0·1
0·8	4·7	0·7
0·9	4·7	0·7
1·0 (= gesättigt)	0	0

7. Octylsäure.

Fadendicke $10{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 10 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·32 cm.

Konzentration in Teilen der gesättigten Lösung	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
0·0—0·6	0	0
0·7	7·6	0·8
0·8	12·2	1·8
0·9	6·1	0·9
1·0 (= gesättigt)	5·0	0·7

8. Anilin.

Fadendicke $10{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 10 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·32 cm.

Konzentration in Teilen der gesättigten Lösung	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
0·0—0·6	0	0
0·7	0·4	0·2
0·8	1·5	0·7
0·9	1·9	0·9
1·0 (= gesättigt)	0	0

An der Kurve III des Anilins sehen wir, dass das Festigkeitsmaximum nahe dem Gebiete der Bildung der gesättigten Schicht liegt, was in guter Übereinstimmung mit dem Umstande ist, dass auch das Maximum der Stabilität der in Anilin sich bildenden Blasen mit diesem Gebiete zusammenfällt (die Erklärung dieser scheinbaren Ausnahme siehe in der anderen Mitteilung).

Schliesslich sind die Messungen der Festigkeit der in Saponinlösungen sich bildenden Oberflächenhäutchen von grossem Interesse. Die Festigkeit des Saponinhäutchens hängt bekanntlich vom Altern ab.

Wie N. LUBMAN[1]) zeigte, nimmt die Festigkeit der „gealterten" Saponinhäutchen mit der Konzentration stetig zu. Für frische Lösungen jedoch (alle Versuche wurden 5 Minuten nach Herstellung der Lösung vorgenommen), wo die Adsorptionsschicht noch nicht stark „denaturiert" ist, liess sich ein scharf ausgesprochenes Festigkeitsmaximum nachweisen (siehe Tabelle 9). In der Fig. 5 ist die entsprechende Kurve dargestellt.

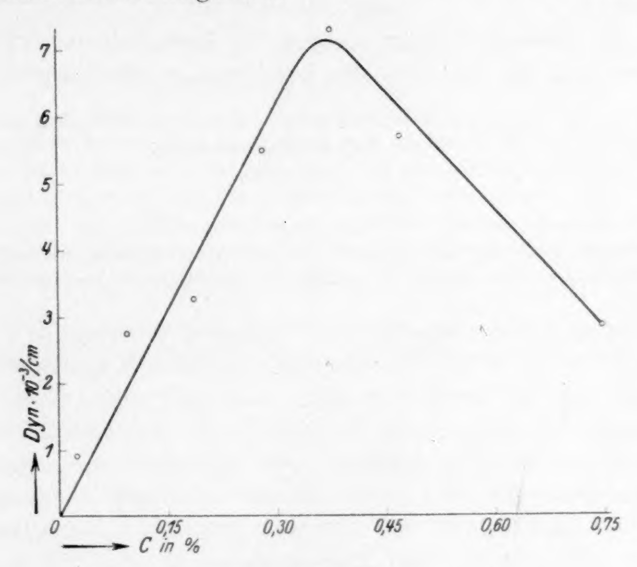


Fig. 5. Saponin.

9. Saponin.

Fadendicke $13 \cdot 10^{-4}$ cm. Länge 16·8 cm. Durchmesser des Schwimmers 0·35 cm.

Konzentration in Prozenten	Drehungswinkel	Zerreisskraft in 10^{-3} Dyn/cm
0·0023	0·7	0·1
0·023	6·8	0·9
0·093	20·9	2·8
0·19	23·8	3·1
0·28	41·8	5·5
0·38	55·1	7·3
0·47	43·6	5·7
0·75	22·0	2·9

[1]) Erscheint demnächst in Koll. Z.

Zusammenfassung.

1. Einer von uns (D. Talmud) stellte eine Theorie auf, nach welcher die Festigkeit der Adsorptionsschichten vor der Bildung der gesättigten Adsorptionsschicht ein Maximum besitzt.

2. Die Versuchsergebnisse mit festen und flüssigen, löslichen und unlöslichen oberflächenaktiven Substanzen bestätigen die Richtigkeit der Theorie.

3. Der Zusammenhang zwischen der Festigkeit der Adsorptionsschichten und der Stabilität der Luftblasen wurde klargestellt.

Moskau, Institut für Nichteisenmetalle, Kolloidphysikalisches Laboratorium der Aufbereitungsabteilung.

Mai 1930.

Der Einfluss der Stärke aromatischer Amine auf ihre Reaktionsweisen.

Von

Eduard Hertel und Kurt Schneider.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 11. 30.)

Leitfähigkeitskurven der Chlorhydrate von Anilin, α- und β-Naphthylamin, 4-*Br*-(—*Cl*—)-1-naphthylamin und 1-*Br*-(—*Cl*—)-2-naphthylamin in Aceton-Wassergemisch wurden ohne und mit Zusatz freien Amins aufgenommen; ferner die Leitfähigkeitskurven der Pikrate der Amine in reinem Aceton. Molekulargewichtsbestimmungen der Komplexverbindungen liefern ein Mass für die Komplexbildung. Reaktionsweisen und Komplexisomeriebildung der Amine werden diskutiert.

Die Fähigkeit der primären Amidogruppe $-NH_2-$ aromatischer Amine, chemische Reaktionen einzugehen, hängt in hohem Masse von Vorhandensein, Art, Zahl und Stellung anderer an den Kern gebundener Substituenten ab. Es hat sich gezeigt, dass ein weitgehender Parallelismus im Verhalten der Amidogruppe den verschiedenen Reaktionsweisen gegenüber besteht, wenn ihre Eigenschaften durch Kernsubstituenten geändert werden. Die Fähigkeiten des Anilins und seiner Kernsubstitutionsderivate 1. unter Bildung von Kationen freie Wasserstoffionen zu binden, 2. in neutralen Medien oder 3. im Kristallgitter Phenolderivate anzulagern und 4. in neutralen Medien Äther zu spalten, um sekundäre Amine zu bilden, gehen durchaus parallel. Sie sind vermutlich auf eine einzige Eigenschaft der Amidogruppe — ihren negativen Charakter — zurückzuführen. Diese Eigenschaft, die durch Masse charakterisiert werden kann, wollen wir als die Stärke des Amins bezeichnen, unabhängig von dem Begriff der Stärke der Base, der auf die elektrolytische Dissoziation des Hydroxyds des Amins zurückgeht.

Die Addition von Wasserstoffionen an Aminmoleküle in wasserhaltigem Medium.

Die Stärke der Amine durch die Dissoziationskonstante ihrer Hydroxyde zu messen ist unzuverlässig, da die wässerige Lösung schwacher Amine deren Hydroxyde in nur geringer, experimentell

nicht bestimmbarer Konzentration enthält. Wie weit das Gleichgewicht

$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3OH$$

zugunsten der rechten Seite der Gleichung liegt, ist unbekannt, so dass für die Berechnung von

$$K = \frac{[RNH_3^+] \cdot [OH^-]}{[RNH_3OH]}$$

die Kenntnis des Nenners fehlt.

Wir haben deshalb die Stärke der Amine charakterisiert durch ihre Fähigkeit, unter Bildung von Kationen Wasserstoffionen zu addieren:

$$RNH_2 + H^+ \rightleftarrows RNH_3^+.$$

In einem Aceton-Wassergemisch (50 Volumteile Wasser mit Aceton auf 100 Volumteile aufgefüllt) ist Chlorwasserstoff bei Verdünnungen von $^1/_{16}$ norm. bis $^1/_{1024}$ norm. praktisch in gleicher Weise — nahezu vollständig — dissoziiert wie in reinem Wasser (Verlauf der Äquivalentleitfähigkeitskurve siehe Fig. 1), so dass die Lösungen praktisch die dem gelösten Chlorwasserstoff äquivalente Menge freier Wasserstoffionen enthalten. Gibt man zur Lösung Amin, so fangen seine Moleküle nach Massgabe seiner Stärke Wasserstoffionen ab unter Bildung von Aminiumionen. Da diese langsamer wandern als die Wasserstoffionen, wird die Leitfähigkeit herabgesetzt. Sind alle Wasserstoffionen praktisch an Aminmoleküle gebunden, so muss die Äquivalentfähigkeit unabhängig von der Verdünnung und gleich der Summe der Leitfähigkeiten von Aminium- und Chlorion sein. Je stärker das Amin, desto geringer seine Menge, die zur vollständigen Bindung aller Wasserstoffionen notwendig ist. Die folgenden Figuren zeigen, dass bei keinem der verwandten Amine Anilin, α- und β-Naphthylamin, 4-*Br*-(bzw. *Cl*)-1-naphthylamin und 1-*Br*-(bzw. *Cl*)-2-naphthylamin die der gelösten Chlorwasserstoffmenge äquivalente Aminmenge zum vollständigen Abfangen der Wasserstoffionen ausreicht.

Bei Zusatz von $^1/_{64}$ Mol überschüssigen Amins zum Lösungs- und Verdünnungsmittel wird bei Anilin, α- und β-Naphthylamin bereits vollständige Bindung der Wasserstoffionen erzielt, so dass Zusatz grösserer Mengen ($^1/_{32}$ und $^1/_{16}$ Mol wurden untersucht) an dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve nichts mehr ändert. Bei 4-*Br*-(*Cl*)-1-naphthylamin bewirkt ein $^1/_{64}$ mol. Zusatz eine erhebliche, ein

$^1/_{32}$ mol. eine weitere Verminderung der Konzentration der freien Wasserstoffionen, doch selbst ein $^1/_{16}$ mol. Zusatz reicht noch nicht zum vollständigen Abfangen aller Wasserstoffionen aus. Die Äquivalentleitfähigkeitskurve der 1-*Br*-(*Cl*)-2-naphthylaminchlorhydrat-

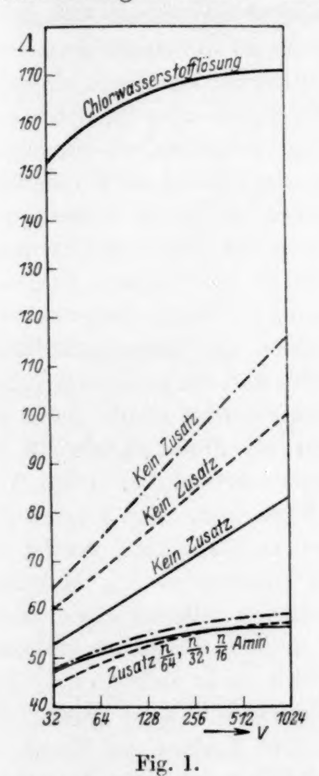


Fig. 1.
Leitfähigkeitskurven der in Wasser-Acetongemischen gelösten Chlorhydrate von Anilin ———, *β*-Naphthylamin - - - -, *α*-Naphthylamin -·-·-·-.

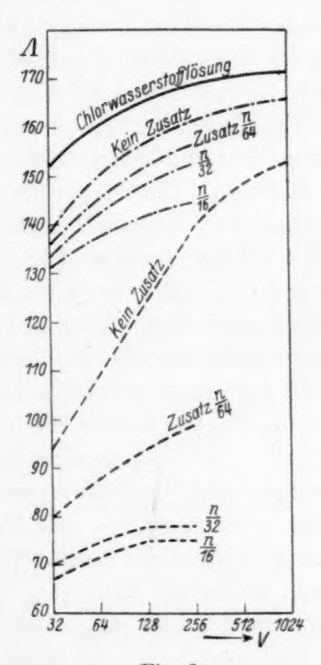


Fig. 2.
Leitfähigkeitskurven der in Wasser-Acetongemischen gelösten Chlorhydrate von 4-*Br*-(*Cl*)-1-naphthylamin - - - -, 1-*Br*-(*Cl*)-2-naphthylamin -·-·-·-.

lösungen unterscheidet sich nur wenig von der der Chlorwasserstofflösungen, Zusatz freien Amins ($^1/_{64}$, $^1/_{32}$, $^1/_{16}$ mol.) ändert auch nur wenig an ihrem Verlauf. Dieses Amin hat nur sehr geringe Fähigkeit, Wasserstoffionen zu binden. Wir bezeichnen Anilin, *α*- und *β*-Naphthylamin als starke, 4-*Br*-(*Cl*)-1-naphthylamin als mittelstarke, 1-*Br*-(*Cl*)-2-naphthylamin als schwache Amine[1]).

[1]) Die Methode lehnt sich an: G. Bredig, Z. physikal. Ch. **13**, 289. 1894.

Die Addition von Phenolderivaten an Aminmoleküle in neutralem Medium (Aceton).

Die Amine haben die Fähigkeit, mittels ihrer Amidogruppe Phenolderivate zu addieren. Die Addition erfolgt durch Anlagerung des Hydroxylwasserstoffatoms des Phenols an die Amidogruppe des Amins. Die Bindung ist um so fester, je stärker das Amin einerseits und das Phenol andererseits ist. Unter der Stärke eines Phenols wollen wir die Eigenschaft seiner Hydroxylgruppe verstehen, die das Hydroxylwasserstoffatom befähigt 1. in wässeriger Lösung als Wasserstoffion abzudissoziieren, 2. in neutralen Medien und 3. im Kristallgitter sich an Amidogruppen (oder andere Gruppen mit basischem Charakter) zu addieren. Die Stärke der Phenole hängt ab von Art, Zahl und Stellung der Kernsubstituenten. Löst man äquivalente Mengen Anilin und 2,4,6-Trinitrophenol in Aceton, so bilden sich nahezu quantitativ Komplexmoleküle, die je ein Molekül Anilin und ein Molekül Trinitrophenol enthalten. Vier Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode in Aceton ergaben als Molekulargewicht im Mittel 320 gegenüber 322 für die Komplexverbindung. Diese Verbindung ist in Aceton ein schwacher Elektrolyt. Fig. 3 zeigt den Verlauf seiner Äquivalentleitfähigkeitskurve für reines Aceton als Lösungs- und Verdünnungsmittel. Ein Zusatz von $^1/_{64}$ Mol/Liter Anilin zum Lösungs- und Verdünnungsmittel bewirkt einen etwas steileren Verlauf der Leitfähigkeitskurve, an deren Gestalt ein stärkerer Zusatz an freiem Amin ($^1/_{32}$ und $^1/_{16}$) nichts mehr ändert (2,4,6-Trinitrophenol ist in reinem Aceton ein äusserst schwacher Elektrolyt, der praktisch kaum in Ionen zerfällt). Der Verlauf der Kurve ist zu deuten durch die Annahme, dass bei Lösungen ohne Aminüberschuss die Komplexmoleküle nicht quantitativ gebildet werden, was geschieht, wenn Aminüberschuss vorhanden ist. Die vorhandene Menge Komplexmoleküle zerfällt nach dem Massenwirkungsgesetz in Ionen: $C_6H_5NH_3^+$ und $C_6H_2(NO_2)_3O^-$, die für die Leitfähigkeit verantwortlich zu machen sind. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei β-Naphthylamin. Drei Molekulargewichtsbestimmungen der Komplexverbindung β-Naphthylamintrinitrophenol ergaben im Mittel 360 gegenüber 372 für die vollständig gebildete Verbindung. Der Verlauf der Leitfähigkeitskurven ohne und mit Überschuss an Amin ist analog dem der Kurven für Anilin. Die Kurven für Lösungen mit $^1/_{32}$ und $^1/_{16}$ Mol/Liter freien Amins fallen praktisch zusammen.

Die Leitfähigkeitskurve der äquivalenten Mengen 4-*Br*-1-Naphthylamin und Trinitrophenol enthaltenden Acetonlösungen verläuft sehr flach, entsprechend der geringeren Anlagerungsfähigkeit der Amidogruppe des substituierten Amins ist die vorhandene Elektrolytmenge gering. Zugabe von $^1/_{64}$ Mol/Liter freien Amins bewirkt einen bedeutend steileren Verlauf der Kurve, die nur wenig unterhalb der

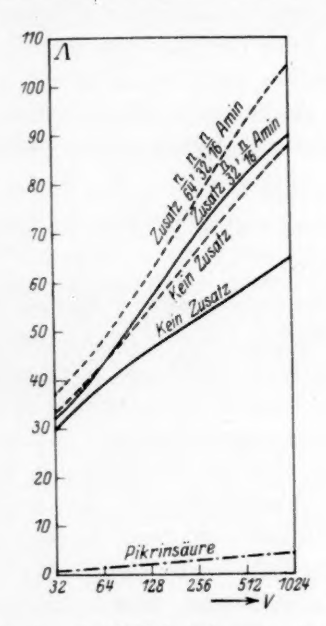


Fig. 3. Leitfähigkeitskurven der in reinem Aceton gelösten Pikrinsäureverbindungen mit Anilin – – – –, β-Naphthylamin ———.

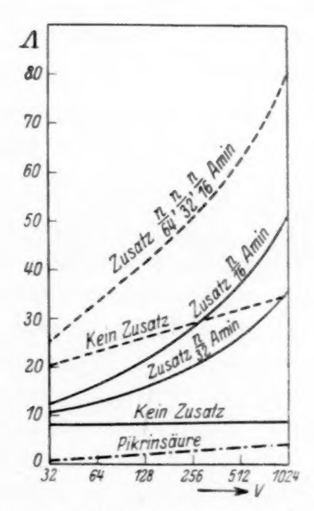


Fig. 4. Leitfähigkeitskurven der in reinem Aceton gelösten Pikrinsäureverbindungen mit 4-*Br*-1-naphthylamin – – – –, 1-*Br*-2-naphthylamin ———.

entsprechenden Kurve für β-Naphthylamin bleibt. Zugabe von $^1/_{32}$ oder $^1/_{16}$ Mol/Liter wirkt genau so wie $^1/_{64}$. Unsere Auffassung, in der Lösung bilde sich die Komplexverbindung aus den Komponenten unter Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, wird bestätigt durch die Feststellung, dass die Leitfähigkeitskurve der Verbindung 4-*Br*-1-naphthylamintrinitrophenol in Aceton bei Zusatz von $^1/_{32}$ Mol/Liter Amin zum Lösungs- und Verdünnungsmittel genau denselben Verlauf nimmt wie die entsprechende Kurve bei Zusatz von $^1/_{32}$ Mol/Liter Trinitrophenol. Molekulargewichtsbestimmungen von dem Komplex

1-*Br*-2-naphthylamin-2, 4, 6-trinitrophenol in Aceton ergaben im Mittel 221 gegenüber 451 für den Komplex. Der Komplex ist also in Aceton (Konzentration etwa $^1/_{16}$ norm.) praktisch vollkommen in die Komponenten zerfallen. Die Leitfähigkeitskurve für Lösungen, die äquivalente Mengen enthalten, verläuft ganz flach und sehr tief. Zusatz von $^1/_{32}$ Mol Amin bewirkt einen erheblich steileren Kurvenverlauf, noch stärker wirkt Zusatz von $^1/_{16}$ Mol/Liter. Der Komplex bildet sich durch Addition der Moleküle und zerfällt beim Verdünnen in die Ionen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch in bezug auf die Fähigkeit, Phenolderivate zu addieren, Anilin und β-Naphthylamin stark, 4-*Br*-1-naphthylamin mittelstark und 1-*Br*-2-naphthylamin schwach sind.

Die Addition der Phenolderivate an Aminmoleküle im Kristallgitter. Komplexisomerie.

Die Abstufung in der Fähigkeit der aromatischen Amine, in neutraler Lösung Phenolderivate zu addieren, findet sich wieder in der Fähigkeit, im Kristallgitter Phenolderivate durch die Hydroxylgruppe an die Amidogruppe anzulagern. Diese Bindung tritt, sofern es sich um Polynitrophenole als Gegenkomponente handelt, in Konkurrenz zu den Restaffinitätskräften, die, von den Nitrogruppen der nitroiden Komponente ausgehend, nach Absättigung an den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen des Aminkerns streben. Je stärker das Amin und je stärker das Phenol, desto mehr begünstigt die Hydroxyl-Amidobindung; je schwächer Amin und Phenol, desto günstiger die Bedingungen für das Zustandekommen der Nitro-Kernbindung. Die starken Amine Anilin, α- und β-Naphthylamin bilden mit dem starken Trinitrophenol und dem mittelstarken 2, 6-Dinitrophenol nur Verbindungen erster Art ($-OH^{\cdots}H_2N$-Bindung). Die mittelstarken Amine 4-*Br*-(*Cl*)-1-naphthylamin bilden mit Trinitrophenol nur Verbindungen erster Art, mit Dinitrophenol jedoch sowohl Verbindungen erster als auch zweiter Art ($-NO_2^{\cdots}$ ⬡ -Bindung), die einander isomer, in ihren Eigenschaften jedoch völlig verschieden sind[1]).

Die gleiche Erscheinung der Komplexisomerie zeigen auch die schwachen Amine 1-*Br*-(*Cl*)-2-naphthylamin mit Trinitrophenol. Mit dem schwächeren Dinitrophenol hingegen können sie nur Verbindungen zweiter Art bilden.

---

[1]) E. Hertel, Lieb. Ann. **451**, 179. 1926.

Die Reaktionsweise der Amine mit Äthern.

Vor kurzem haben E. HERTEL und G. RÖMER[1]) gezeigt, dass aromatische Amine mit Äthern wie 2,4,6-Trinitroanisol und [2,4,6-Trinitrophenoxy]-α-propionsäureäthylester unter Bildung sekundärer Amine reagieren können. Die Reaktionsfähigkeit der Amine ist analog ihrer Fähigkeit zur Addition von Wasserstoffionen und Phenolderivaten abgestuft. Wegen Einzelheiten verweisen wir auf die zitierte Arbeit.

Zusammenfassung.

1. Es wird nachgewiesen, dass die Fähigkeit aromatischer Amine, in wasserhaltiger Lösung Wasserstoffionen zu binden, in neutralem Medium und im Kristallgitter Phenolderivate per Nebenvalenz anzulagern und mit gewissen Äthern zu reagieren, durch Kernsubstituenten systematisch variiert werden kann, wobei durchweg Parallelismus der Erscheinungen beobachtet wird.

2. Die Leitfähigkeitskurven und Molekulargewichtsbestimmungen von Chlorhydraten und Pikraten einiger aromatischer Amine werden mitgeteilt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums an K. SCHNEIDER, Herrn Prof. VON ANTROPOFF für das Überlassen eines Arbeitsplatzes in seiner Abteilung.

[1]) E. HERTEL und G. RÖMER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2446. 1930.

Über Stärkearten und die Konstitution der Stärke[1]).

Von

St. v. Náray-Szabó.

(Eingegangen am 1. 11. 30.)

Die Gitter der röntgenographisch verschiedenen Stärkegruppen (Kartoffelstärke- und Reisstärkegruppe) unterscheiden sich nur im Wassergehalt. Die Kristallwassermoleküle sind an bestimmte Stellen der Elementarzelle gebunden. Ihre Entfernung zerstört das Gitter nicht, nur wird die Teilchengröße verringert. Amylose besteht aus sehr kleinen Teilchen, chemisch ist sie aber vom Amylopektin nicht verschieden.

Vor einiger Zeit habe ich Untersuchungen über das Röntgendiagramm von einer Anzahl Stärkearten, sowie von löslicher Stärke und Dextrin mitgeteilt[2]), die jetzt durch Herrn J. R. Katz und Mitarbeiter diskutiert und ergänzt wurden. Meine Angaben werden durch die genannten Forscher durchweg bestätigt, nur nehmen sie ausser meinen zwei Gruppen Kartoffel- und Reisstärke (bei ihnen als *A*- bzw. *B*-Diagramm bezeichnet) noch eine dritte, sogenannte *C*-Gruppe an.

Das Diagramm von gewissen Stärkearten kann kleine Änderungen zeigen, wie es von Katz selbst für Maranthastärke angegeben ist. Deshalb halte ich die von ihm vorgeschlagene *C*-Gruppe, die sich kaum von der Reisgruppe unterscheidet, für nicht notwendig, da ja eine ganz scharfe Absonderung nicht möglich ist (siehe auch weiter unten).

Wichtiger sind dagegen zwei neue Befunde von Katz, nämlich dass erstens die stark gequollene, d. h. verkleisterte Stärke, gleichgültig, ob sie zur *A*- oder *B*-Gruppe gehörte, bei 0° steril aufbewahrt, zu einem Produkt retrogradiert, welches das Diagramm der Kartoffelstärke (*B*-Diagramm) gibt. *A*-Stärke hat sich also in *B*-Stärke umgewandelt, welche bei niedriger Temperatur die Gleichgewichtsform ist. Zweitens wird das Spektrum der Stärke durch scharfes Trocknen immer verschwommener, bis es sich einem amorphen Diagramm nähert.

---

[1]) Zugleich Bemerkung zu den Arbeiten von J. R. Katz und Mitarbeiter, Abhandlungen zu der physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung I bis VI [Z. physikal. Ch. (A) **150**, 37, 60, 67, 81, 90, 100. 1930]. [2]) Lieb. Ann. **465**, 299. 1928.

Die Deutung dieser Erscheinungen ist einfach und erlaubt zugleich eine Einsicht in die Konstitution der Stärke und ihrer Micellen.

Es sei daran erinnert, dass das Röntgendiagramm kristallisierter Verbindungen charakteristisch für sie ist[1]). Zwei verschiedene Stoffe können nicht dasselbe Diffraktionsbild zeigen. (Anders steht es dagegen mit amorphen Stoffen, deren wenige unscharfe Ringe das Identifizieren erschweren.)

Die Kanten und Winkel der Elementarzelle bestimmen schon eindeutig alle möglichen Interferenzen für gegebene Wellenlänge. In allen Raumgruppen — mit Ausnahme der jeweiligen ersten Raumgruppe jeder Kristallklasse — fehlen aber gewisse Interferenzen infolge der Symmetrieeigenschaften.

Die Anordnung der Gitterbausteine innerhalb der Zelle kann nur noch die Intensitäten, nicht die geometrische Lage der Interferenzen beeinflussen. Natürlich können dabei gewisse Intensitäten Null werden, d. h. es können ausser den raumgruppenmässig bedingten noch weitere Reflexionen fehlen, neue Reflexionen können aber nicht auftreten.

Nun habe ich gezeigt, dass es zwei Stärkegruppen gibt, deren Interferenzen zwar die gleiche geometrische Lage, aber teilweise verschiedene Intensität haben. Die Zellendimensionen beider Gruppen sind also dieselben, die Verschiedenheit der Intensitäten kann nur durch eine Änderung innerhalb der Zelle verursacht werden. Die Stärken verschiedener Pflanzen sind einander chemisch (nicht kolloidchemisch) vollkommen ähnlich, daher dürfen wir keine grossen Unterschiede im Kohlehydratgerüst erwarten. Aus den Retrogradations- bzw. Trocknungsversuchen von KATZ und Mitarbeitern ist mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen, dass diese Unterschiede zwischen der Kartoffel- und Reisstärkegruppe (*A*-, *B*- und *C*-Gruppe von KATZ) von dem verschiedenen Wassergehalt des Stärkegitters herrühren.

Wie es bei einem Zeolith, dem Analcit, durch W. H. TAYLOR[2]), beim Bindeglied zwischen der Zeolith- und Glimmerreihe, dem Apophyllit, durch den Verfasser und TAYLOR[3]) exakt nachgewiesen wurde, befinden sich die Kristallwassermoleküle dieser Silicate an ganz bestimmten Orten der Zelle. Sie sind nur durch Kräfte zweiter Ordnung gebunden und können ohne Zusammenbruch des Gitters aus dem-

[1]) Widersprechende Angaben haben sich als Irrtum erwiesen. [2]) W. H. TAYLOR, Z. Krist. **74**, 1. 1930. [3]) Erscheint in Z. Krist.

selben ganz oder teilweise entfernt und wieder aufgenommen werden. Die Interferenzen des entwässerten Analcits liegen an denselben Stellen wie diejenigen der ursprünglichen wasserhaltigen Verbindung, doch haben sich gewisse Intensitäten verändert. Wird das entwässerte Produkt an der Luft liegen gelassen, so nimmt es allmählich wieder Wasser auf, bis in allen Elementarzellen die zur Verfügung stehenden Orte besetzt sind, was der Zusammensetzung $NaAlSi_2O_6 2H_2O$ entspricht.

Das Gerüst des Stärkegitters ist aus Glucoseresten aufgebaut, welche (wenigstens teilweise) durch Maltosebindungen vereinigt sind. Zwischen diesen Gruppen ist Platz genug für die Einlagerung von Wassermolekülen vorhanden; der Eintritt derselben wird also die Baugruppen nicht auseinanderschieben, d. h. die Kanten und Winkel der Zelle bleiben erhalten.

Dass die Verkleisterung im ersten Stadium die Micellen nicht vollständig zerstört, ist wohlbekannt. Aus Kartoffelstärke schonend dargestelltes Dextrin zeigt noch das Diagramm der Ausgangssubstanz, nur haben sich die Micellen verkleinert[1]). Die durch Katz entdeckte röntgenographische Retrogradation des Dextrins aus dem zweiten Stadium der Verkleisterung kann so gedeutet werden, dass sich bei 0° die entsprechende Menge Wasser in das Gitter einlagert, wodurch der 1-Ring hervortritt und auch die anderen Intensitätsveränderungen hervorgerufen werden. Die Retrogradation wird durch die sehr geringe innere Reibung des Kleisters ermöglicht; in fester Phase wurde diese Erscheinung noch nicht beobachtet. Wird der Wassergehalt durch scharfes Trocknen vollständig entfernt, so verkleinern sich die Micellen dermassen, dass die Anzahl der bei der Interferenz zusammenwirkenden Flächen zur Ausbildung scharfer Maxima ungenügend wird, d. h. das Diagramm wird immer verschwommener und zuletzt „amorph". Dass dies bei Maranthastärke schwieriger geht, kann dadurch verursacht werden, dass die Kristallite schon ursprünglich sehr klein waren (breite Ringe) und vielleicht auch weniger Wasser enthielten. Wegen der grossen spezifischen Oberfläche zertrümmert die Entwässerung die Kristallite in geringerem Mass.

Bei dieser Auffassung kann keine scharfe Grenze zwischen den beiden Stärkearten gezogen werden, da ja Kristallite mit verschiedenem Wassergehalt Mischkristalle bilden können, weil die Zellen-

---

[1]) v. Náray-Szabó, loc. cit.

dimensionen dieselben sind. Maranthastärke würde also ein Übergang zwischen Kartoffel- und Reisstärke darstellen.

Es ist üblich, die Stärkesubstanz in Amylopektin und Amylose zu trennen. Nach Untersuchungen von KATZ, deren Ergebnis mit meinen, damals aus äusseren Gründen nicht veröffentlichten Versuchen übereinstimmt, zeigt Amylopektin nach GATIN-GRUZEWSKA ein Diagramm mit denselben, doch stark verbreiterten Linien wie Kartoffelstärke. An der Stelle der schon nicht unterscheidbaren Interferenzen zeigt sich eine kontinuierliche Schwärzung. Amylose gibt dagegen ein amorphes Diagramm. Wir folgern daraus, dass Amylopektin der kristallisierte Anteil der Stärke ist. Amylose gibt im nativen Stärkediagramm keine amorphen Ringe, da sie am Amylopektin adsorbiert ist. Der Unterschied zwischen den zwei Fraktionen ist aber im wesentlichen nur auf die Teilchengrösse beschränkt.

Die oft angeführten Verschiedenheiten zwischen Amylopektin und Amylose sind sekundärer Natur: die Quellungsfähigkeit verdankt das Amylopektin der beigemischten Amylophosphorsäure (SAMEC), die verschiedene Jodfärbung kann auf die verschiedene spezifische Oberfläche zurückgeführt werden. Das Drehungsvermögen endlich hängt von so vielen Umständen ab und ist äusseren Umständen gegenüber so empfindlich, dass es nicht als eine zur Charakterisierung von Stärkepräparaten dienende Konstante bezeichnet werden kann. Neue Versuche von HOPFF[1]) zeigen übrigens, dass in Formamid bei Einhaltung gewisser Massnahmen die Drehungen verschiedener Stärken, Dextrine, Amylopektin und Amylose dem gleichen Endwert zustreben[2]).

Was endlich die Atomanordnung in der Elementarzelle der Stärke betrifft, so können wir keine sicheren Angaben machen, da die nötigen experimentellen Grundlagen fehlen. Nach der Annahme von MEYER und MARK[3]) liegen kürzere Hauptvalenzketten aus Glucoseresten vor. Im Gegensatz zu Cellulose, Seide usw. finden wir bei der Stärke keine faserige Anordnung. Eine teilweise Orientierung durch die bekannten Methoden ist dem Verfasser sowie MEYER und MARK nicht gelungen. Andererseits deutet das fehlende Reduktionsvermögen auf das Fehlen

---

[1]) Siehe MEYER und MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 210 bis 211. [2]) Die Acetylierungsprodukte von Amylose, Amylopektin und Kartoffelstärke sind identisch; H. FRIESE und F. A. SMITH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1975. 1928. [3]) MEYER und MARK, loc. cit., S. 212 bis 215.

von Aldehydgruppen, was vielleicht durch das Vorliegen von Doppelketten (flache Ringe) gedeutet werden könnte; doch reichen unsere heutigen Kenntnisse zur Entscheidung nicht aus[1]).

Zusammenfassung.

Die röntgenographischen Unterschiede im Pulverdiagramm verschiedener Stärkearten (Kartoffel- und Reisstärkegruppe, bzw. *A*-, *B*- und *C*-Gruppe nach KATZ) werden durch den verschiedenen Wassergehalt der sonst gleichen Elementarzellen erklärt. Das Wasser ist an ganz bestimmte Stellen in der Zelle gebunden. Die röntgenographische Retrogradation besteht in einer Wasseraufnahme, wozu der Gelzustand nötig ist. Amylopektin und Amylose unterscheiden sich nur durch ihre Teilchengrösse und verschiedene Beisubstanzen.

[1]) Nach H. BERLIN, J. Am. chem. Soc. 48, 2627. 1926, entsteht bei der salzsauren Hydrolyse auch etwas Gentiobiose als Spaltprodukt (1-6-Bindung).

Szeged (Ungarn), II. Chemisches Institut der Universität.

Die Quellung von Cellulose in Perchlorsäure.

Von

K. Andress und L. Reinhardt.

(Aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 30.)

Cellulose quillt in wässeriger Perchlorsäure. Oberhalb der Grenzkonzentration von 9·3 Mol/Liter entsteht unter permutoidem Durchreagieren eine Additionsverbindung analog der KNECHTschen Verbindung. Die Additionsverbindung liefert ein charakteristisches Faserdiagramm.

I. Chemische Untersuchungen.

In vorliegender Arbeit ist die Quellung von Cellulose in Perchlorsäure auf chemischem und röntgenographischem Wege untersucht worden. Die röntgenographischen Untersuchungen haben gezeigt, dass man, je nach der Konzentration der Tauchsäure, zwei verschiedene Diagramme erhält. Die Ermittlung der Zusammensetzung der ihnen entsprechenden Verbindungen ist im ersten Teil der Arbeit beschrieben.

Die direkte Analyse der Quellungsprodukte macht im Gegensatz zu der analogen KNECHTschen Verbindung[1]) grosse Schwierigkeiten. Da die Perchlorsäure ein nichtflüchtiges Kristallhydrat bildet, gelingt es nicht, die Faser im Hochvakuum von der anhaftenden Säure zu befreien. Ebenso waren die Bemühungen, durch Auswaschen die nicht gebundene Perchlorsäure zu beseitigen, erfolglos.

Als einziger Weg zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung blieb also der von VIEWEG[2]) bei der Untersuchung der Alkalicellulose angegebene, d. h. die Ermittlung der Abhängigkeit der Adsorption und Absorption der Säure von der Konzentration des Quellungsmittels. Wie schon die VIEWEGschen Arbeiten gezeigt haben, ist es erforderlich, aufs genaueste die Untersuchungsbedingungen einzuhalten, denn nur so sind übereinstimmende und reproduzierbare Analysenwerte zu erhalten.

---

[1]) ANDRESS, Z. physikal. Ch. **136**, 279. 1928. [2]) VIEWEG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1917. 1924. **40**, 3877. 1907.

Für die Versuche wurde sorgfältig gebleichte und entfettete Ramiefaser verwendet. Wegen der geringen Hygroskopizität der nativen Cellulose muss die Faser vollständig getrocknet werden. Folgendes Verfahren hat sich hierfür am einfachsten und sichersten erwiesen:

In einem Wägegläschen mit möglichst weitem Hahn wird die Faser dem Hochvakuum ausgesetzt. Ein an die Hochvakuumapparatur angebrachtes GEISSLER-Rohr zeigt bei angelegter Spannung den Verlauf des Trocknungsvorganges an, dessen Beendigung durch vollständiges Aufhören der elektrischen Entladungen gekennzeichnet ist. Zur Bestimmung der chemisch bzw. adsorptiv gebundenen Perchlorsäure wurden jeweils ungefähr 0·5 g der getrockneten Faser mit 20·00 cm³ Perchlorsäure im Thermostaten ½ Stunde lang geschüttelt. Alle Versuche wurden bei 0° C ausgeführt, weil schon bei Zimmertemperatur hydrolytischer Abbau und Lösung der Cellulose eintritt. Aus der Konzentrationsdifferenz der Tauchsäure und der Abfallsäure ist die gebundene Menge Perchlorsäure errechenbar. Bei höheren Konzentrationen empfiehlt es sich, die Einwirkungszeit zu verkürzen, da sonst die Faser zu stark angegriffen wird. Die Abfallsäure enthält auch bei diesem Verfahren noch immer eine geringe Menge suspendierter Fäserchen. Sie wurde daher durch einen GOOCH-Tiegel filtriert. Tabelle 1 zeigt die ermittelten Werte, die ebenfalls durch Kurvenbild 1 wiedergegeben werden.

Tabelle 1.

Eingewogene Cellulose	Normalität der Säure		Molverhältnis $\frac{HClO_4}{C_6H_{10}O_5}$	Röntgendiagramm
	Tauchsäure	Abfallsäure		
0·4923	2·017	2·009	0·21	nativ
0·4630	5·015	5·000	0·42	„
0·4660	8·010	7·945	0·57	„
0·5692	9·163	9·080	0·59	„
	von 9·16—9·50 norm. Tauchsäure entstehen			Mischdiagramme
0·4930	9·495	9·360	1·11	neues Diagramm
0·6280	10·525	10·350	1·12	„ „
0·4500	10·562	10·438	1·13	„ „

Bei höheren Konzentrationen wird die Faser vollständig zerstört.

In Fig. 1 sind die Versuchsergebnisse graphisch wiedergegeben. Die Kurve ergibt folgendes Bild von dem Quellungsverlauf in Perchlorsäure: Zunächst liegt bis zu einer gewissen Grenzkonzentration

(9·3 norm.) reine unspezifische Adsorption vor. Mit wachsender Konzentration der Tauchsäure erhöht sich also langsam die Menge der adsorbierten Säure. Dann erfolgt ein plötzlicher Anstieg, worauf die Kurve wieder ungefähr parallel der Abszisse verläuft. Eine weitere Verfolgung der Kurve bei noch höheren Perchlorsäurekonzentrationen war nicht möglich, da schon bald nach Überschreiten der Grenzkonzentration die Faser stark hydrolytisch abgebaut wird. Der steile Anstieg der Kurve nach Überschreiten der Grenzkonzentration erklärt sich durch den Einbau der Säure in das Gitter der Cellulose. Dies ergibt sich aus der Röntgenuntersuchung, denn oberhalb der Grenzkonzentration findet man ein neues Diagramm und nach dem Auswaschen der Säure liegt mercerisierte Faser vor, während unter-

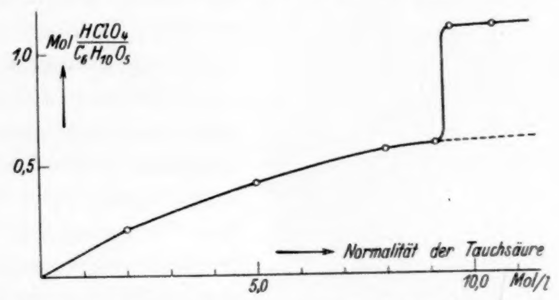


Fig. 1. Adsorptionsisotherme von wässeriger Perchlorsäure an nativer Cellulose bei 0° C.

halb der Grenzkonzentration nach dem Auswaschen der Faser native Cellulose erhalten wird. Aus dem Kurvenverlauf lässt sich die Zusammensetzung der neuen Verbindung errechnen. Es resultiert, wie leicht zu ersehen ist, das Verhältnis: 2 Moleküle Cellulose auf 1 Molekül Perchlorsäure. Auf Grund der auf diese Weise ermittelten Zusammensetzung, der Analogie zur Knechtschen Verbindung und besonders der röntgenographischen Daten wird diese Verbindung als Perchlorsäureadditionsverbindung bezeichnet.

Die Adsorptionsisotherme ergibt aber keinen Anhaltspunkt für das Auftreten der zweiten auf röntgenographischem Wege ermittelten Verbindung. Wie aus der im folgenden beschriebenen Herstellung der durchleuchteten Faserpräparate hervorgeht, muss ein zweiter Steilanstieg der Isotherme bei sehr grossen Säurekonzentrationen liegen, die jedenfalls höher sind, als sie sich bei den Tauchversuchen verwirklichen liessen. Auf Grund der Herstellungsweise der Röntgen-

präparate ist wohl die Annahme berechtigt, dass es sich um die Endstufe der Perchlorierung, also die Veresterung zu Cellulosetriperchlorat handelt. Ein strenger Beweis hierfür ist vorläufig nicht zu erbringen, weil die Darstellung des Esters auf anderem Wege noch nicht gelungen ist. Das Perchlorat ist ebenfalls sehr instabil und wie alle organischen Perchlorsäureverbindungen äusserst explosiv.

II. Die röntgenographischen Untersuchungen.

Herstellung der Präparate.

Bevor auf die Diskussion der erhaltenen Diagramme eingegangen wird, sei kurz die Herstellung der Präparate beschrieben, die einige Schwierigkeiten bereitet. Wie schon oben erwähnt, ist es nicht möglich, die Faser von der anhaftenden überschüssigen Säure zu befreien. Es tritt infolgedessen leicht Verschleierung der Aufnahmen durch Flüssigkeitsinterferenzen ein. Fig. 2 stellt eine der besten Aufnahmen der Additionsverbindung dar, jedoch ist auch sie nicht vollständig klar.

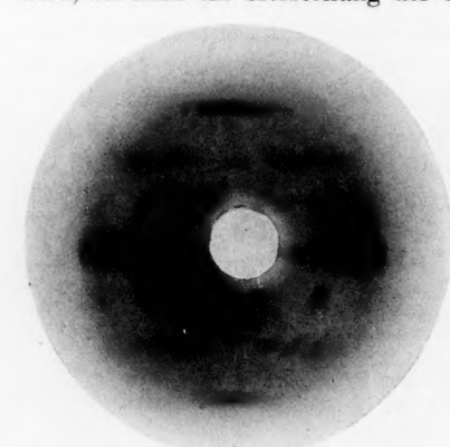


Fig. 2. Diagramm der Additionsverbindung. Filmabstand 39·0 mm.

Zur Herstellung der durchleuchteten Faserpräparate wurde in folgender Weise verfahren: Das Quellen des Ramiefaserbündels von 0·4 mm Durchmesser geschah unter geringer Spannung bei 0° in 10 norm. Perchlorsäure. Durch starkes Anspannen und Abpressen unter Filtrierpapier wurde das Faserbündel so gut wie möglich von Flüssigkeit befreit. Das auf diese Weise erhaltene Präparat wurde in ein Glasröhrchen von 0·01 mm Wandstärke luftdicht eingeschlossen und mit *Ni*-filtrierter *Cu*-Strahlung nach der üblichen Versuchsanordnung durchleuchtet.

Geht man mit der Konzentration der Tauchsäure höher, so löst sich die Faser glatt im Überschuss der Säure auf. Um dies zu vermeiden und dennoch höhere Einwirkungskonzentrationen zu ermöglichen, wurde folgende Anordnung angewandt: Das wie oben behandelte Faserbündel wurde nicht getrocknet, sondern sofort unter

Spannung ins Hochvakuum gebracht. Es verdunstet dann das Wasser, und auf die Faser werden sämtliche durchlaufene Säurekonzentrationen bis zur Monohydratstufe einwirken. Die Trocknung wurde bis zum Ausbleiben der Entladungserscheinungen im GEISSLER-Rohr durchgeführt. Das so erhaltene Präparat muss schnellstens luftdicht in ein Röhrchen eingeschlossen werden, da es schon durch geringe Feuchtigkeitsmengen zerstört wird.

Fig. 3 stellt ein auf diese Weise hergestelltes Diagramm dar.

Nach Auswaschen dieses Präparates und nochmaligem Durchleuchten erhält man ebenfalls das Diagramm der mercerisierten Cellulose[1]).

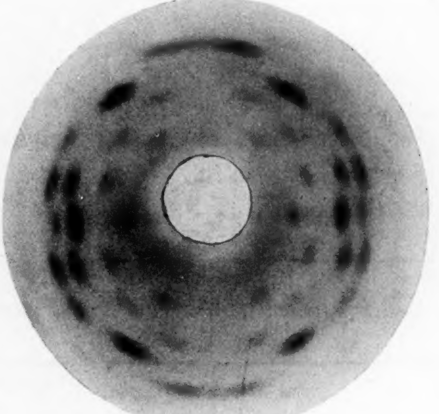


Fig. 3. Diagramm des Esters. Filmabstand 50·0 mm.

Die Indizierung der Diagramme.

Der kritische Vergleich beider Diagramme sowohl unter sich als auch mit den Diagrammen der nativen und mercerisierten Faser zeigt, dass nicht Mischdiagramme vor liegen, sondern dass man es mit den Diagrammen zweier verschiedener Verbindungen zu tun hat.

Auffällig ist es, dass der stärkste Äquatorreflex A_5 (2 0 2) der Additionsverbindung genau mit dem starken Äquatorreflex $(1\,0\,\bar{1})$ der mercerisierten Faser zusammenfällt. Er kann jedoch unmöglich beigemischter mercerisierter Cellulose angehören, weil der andere ebenso starke Reflex (0 0 2) der mercerisierten Faser fehlt.

Die Bezifferung der Diagramme wurde für beide Verbindungen versucht, da die Diagramme verhältnismässig punktreiche Faseraufnahmen darstellen. Dieser Versuch erscheint trotz der bekannten Schwierigkeiten beim Fehlen von höher orientierten Präparaten nicht aussichtslos, wie die Indizierung der nativen und mercerisierten Cellulose gezeigt hat.

---

[1]) Das in Z. physikal. Ch. (B) 4, 194. 1929 veröffentlichte Diagramm ist auf diese Art hergestellt.

Für die Additionsverbindung schlagen wir eine quadratische Form vor, die alle Reflexe ausnahmslos sehr gut wiederzugeben vermag. Von keiner der anderen Kombinationen, die wir diskutierten, gilt dies auch nur in annäherndem Masse. Wir glauben ihr deshalb grosse Wahrscheinlichkeit zutrauen zu dürfen.

Die quadratische Form lautet:

$$\frac{4\sin^2\vartheta}{\lambda^2} = h^2 \cdot 0{\cdot}0036_7 + k^2 \cdot 0{\cdot}0094_5 + l^2 \cdot 0{\cdot}0087_0 + hl \cdot 0{\cdot}0004.$$

Dieser Form entsprechen folgende Elementarkörpermasse:

$$a = 16{\cdot}5 \pm 0{\cdot}2\ \text{Å}$$
$$b = 10{\cdot}3 \pm 0{\cdot}1\ \text{Å} \qquad V = 1820 \pm 40\ \text{Å}^3$$
$$c = 10{\cdot}7 \pm 0{\cdot}1\ \text{Å}$$
$$\beta = 93{\cdot}0 \pm 1{\cdot}0^\circ$$

In Tabelle 2 ist die Auswertung des Diagramms wiedergegeben.

Tabelle 2.

Cellulose-Perchlorsäure-Additionsverbindung.

Punkt	Intensität	Abstand in mm	ϑ	$4\sin^2\frac{\vartheta}{\lambda^2}$		Index
				gef.	ber.	
A_1	m.	13·6 ± 0·1	4° 57′	0·0126	0·0128	(1 0 1)
A_2	s.schw.	19·1 ± 0·2	6° 58′	0·0248	0·0243	(2 0 1)
A_3	m.	22·4 ± 0·1	8° 1′	0·0328	0·0333	(3 0 0)
A_4	m.	25·6 ± 0·1	9° 5′	0·0419	0·0408	(3 0 $\bar{1}$)
A_5	s.st.	28·5 ± 0·1	10° 2′	0·0512	0·0512	(2 0 2)
A_6	m.—schw.	32·5 ± 0·2	11° 19′	0·0651	0·0657	(3 0 $\bar{2}$)
A_7	st.	36·4 ± 0·2	12° 30′	0·0790	0·0783	(0 0 3)
A_8	m.	40·6 ± 0·2	13° 45′	0·0955	0·0947	(2 0 3)
A_9	s.schw.	45·5 ± 0·3	15° 7′	0·115	0·115	(3 0 3)
I_1	m.	13·9 ± 0·2	5° 3′	0·0131	0·0131	(1 1 0)
I_2	st.	26·9 ± 0·2	9° 32′	0·0463	0·0471	(1 1 $\bar{2}$)
I_3	s.schw.	38·2 ± 0·3	13° 4′	0·0860	0·0877	(0 1 3)
II_0	schw.	14·2 ± 0·1	8° 35′	0·0377	0·0377	(0 2 0)
II_1	schw.	27·0 ± 0·2	9° 32′	0·0464	0·0464	(0 2 1)
II_2	m.	30·7 ± 0·2	10° 45′	0·0587	0·0605	(2 2 $\bar{1}$)
II_3	schw.	34·4 ± 0·2	11° 54′	0·0718	0·0725	(0 2 2)
III_1	m.	39·0 ± 0·3	13° 17′	0·0893	0·0885	(1 3 0)

Abstand Platte—Präparat = 39,0 mm. Systematische Auslöschungen: $(0\,k\,0)$, wenn k ungerade.

Der Aufbau des Elementarkörpers.

a) Additionsverbindung.

Beim Vergleich der Elementarkörpermasse der Perchlorsäureadditionsverbindung mit denen der nativen Cellulose ist ersichtlich, dass die Identitätsperiode in Richtung der Faserachse vollständig unverändert geblieben ist. Die *a*-Achse der nativen Faser mit 8·23 Å ist auf 16·5 Å gewachsen, hat sich also merkwürdigerweise genau verdoppelt. Die *c*-Achse zeigt keine Vergleichsmöglichkeit mit der entsprechenden Periode der nativen Cellulose. Der Einbau der Perchlorsäure findet also wahrscheinlich so statt, dass sich das Perchlorsäuremolekül in Richtung der *c*-Achse zwischen die Cellobiosefäden schiebt und diese auseinanderdrängt. Die Perchlorsäureaddition hat demnach nur Einfluss auf die Identitätsperiode in der *c*-Richtung, während der Abstand der Cellobiosefäden in der *a*-Richtung erhalten bleibt. Über die Art, wie die Verdoppelung der *a*-Achse durch den Einbau des Säuremoleküls zustande kommt, lassen sich bei dem Mangel an geeigneten Röntgendaten keine Angaben machen. Sowohl das Diagramm als auch das aufgestellte Modell entsprechen den Bedingungen der Raumgruppe C_2^2. Aus dem Elementarkörpervolumen und der Raumgruppenanordnung ergeben sich acht Glukosereste im Elementarbereich.

b) Das Esterdiagramm.

Hier ist die Bezifferung bis jetzt nicht gelungen. Es konnte lediglich die Periode in der Faserrichtung aus den gut ausgeprägten Schichtlinien zu 15·45 Å vermessen werden.

In der folgenden Tabelle 3 sind deshalb nur die Reflexionswinkel und die geschätzte Intensität der auftretenden Interferenzpunkte angegeben.

Die Grösse der Faserperiode würde der Höhe von drei übereinander gestellten Glucoseresten entsprechen. Hier liegt also neben der Nitrocellulose[1]) und der Kupferverbindung von Hess[2]) das dritte bekannte Beispiel vor, wo ein Cellulosederivat eine Faserperiode aufweist, die ein ungeradzahliges Vielfaches von 5·15 Å ist[3]).

---

[1]) Náray-Szabó und v. Susich, Z. physikal. Ch. **134**, 264. 1928. [2]) Trogus und Hess, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 1. 1929. [3]) R. O. Herzog, H. Hoffmann und O. Kratky, Handbuch der Biochemie, Erg.-Bd., S. 35, Jena 1930. K. H. Meyer und H. Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 141 ff., Leipzig 1930.

Tabelle 3. Celluloseperchlorsäureester.

Punkt	Glanzwinkel	Intensität	Punkt	Glanzwinkel	Intensität
A_1	6° 37′	schw.	II_1	7°	s.schw.
A_2	10° 14′	st	II_2	8° 25′	schw.
A_3	11° 39′	schw.	II_3	12° 16′	m.
A_4	14° 3′	s.schw.	II_4	14° 37′	m.—schw.
I_1	8° 21′	schw.	III_1	9° 38′	schw.
I_2	10° 40′	m.—st.	III_2	11° 20′	s.st.
I_3	12°	m.—st.	III_3	13° 45′	schw.
I_4	14° 12′	s.schw.	IV_1	12° 30′	st.
			IV_2	14° 21′	m.
			V_1	15° 30′	schw.

Filmabstand 50,0 mm.

Zusammenfassung.

1. Bei der Quellung von nativer Cellulose in wässeriger Perchlorsäure entsteht oberhalb der Grenzkonzentration von 9·3 norm. eine Additionsverbindung von dem stöchiometrischen Verhältnis:

$$2\, C_6H_{10}O_5 \,.\, HClO_4.$$

2. Durch Auswaschen des Quellungsproduktes mit Wasser wird mercerisierte Faser regeneriert.

3. Die Additionsverbindung zeigt ein charakteristisches Faserröntgenogramm, dessen Indizierung auf folgende Elementarkörpermasse führt:

$$a = 16{\cdot}5\ \text{Å},\ b = 10{\cdot}3\ \text{Å},\ c = 10{\cdot}7\ \text{Å},\ \beta = 93^\circ.$$

4. Die Elementarzelle kann durch Gittererweiterung nach einer kristallographischen Richtung aus dem nativen Gitter entstanden gedacht werden.

5. Bei der Einwirkung von höchstkonzentrierter Perchlorsäure auf Cellulose entsteht wahrscheinlich der Ester, dessen Röntgendiagramm eine Faserperiode von 15·45 Å aufweist.

An dieser Stelle möchten wir noch Herrn Prof. Berl für sein förderndes Interesse danken. Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Lurgi Apparatebau-Gesellschaft Frankfurt a. M. für die wertvolle Unterstützung zu besonderem Danke verpflichtet.

Zur Individualität der osmotischen Koeffizienten bei Alkalihalogeniden.

Von

G. Karagunis, A. Hawkinson und G. Damköhler[1]).

(Mit 19 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 30.)

Um die von K. Fajans und A. Holstamm im Falle einiger Alkalihalogenide bemerkte Analogie in der Abstufung von Löslichkeiten und osmotischen Koeffizienten analoger Salze näher zu prüfen, wurden die Gefrierpunkserniedrigungen der Lösungen von 9 Alkalihalogeniden untersucht. Wegen der Resultate vergleiche die Zusammenfassung.

Abkürzungen.

ϑ = die gemessene Gefrierpunktserniedrigung,
m = Molarität (gewichtsmässige Konzentration in Grammol Salz/1000 g Wasser),
f_0 = osmotischer Koeffizient,
T.T. = Trommelteile des Interferometerkompensators,
F = Faktor m/T.T. (in Mol pro 1000 g H_2O/T.T.),
e = Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers in Volt/mm,
$\frac{\vartheta}{m}$ = molare Gefrierpunktserniedrigung,
∇ = Fehler.

A. Einleitung.

Im Zusammenhang mit den theoretischen Fragen, welche in einer demnächst erscheinenden Arbeit von K. Fajans und G. Karagunis[2]) besprochen werden, insbesondere zur Prüfung des vermuteten Zusammenhanges zwischen Löslichkeit und Hydratbildung von Salzen einerseits und ihrem Verhalten in Lösungen andererseits, war es von Bedeutung, vergleichbares Material über osmotische Koeffizienten einer grösseren Zahl von einfachen analogen Verbindungen zu besitzen. Es war naheliegend, in erster Linie an die Gruppe der Alkalihalogenide zu denken, in welchen, bei Ionen gleichen Vorzeichens, der Radius die einzige Variable darstellt, so dass die relativ einfachen, innerhalb

[1]) Die Aufstellung der Apparatur sowie die Ausarbeitung des Methodischen erfolgte durch den einen von uns (Karagunis); an den Messungen von *RbF* und *CsF* ist G. Damköhler mitbeteiligt, die Messungen der übrigen Salze wurden gemeinsam mit A. Hawkinson durchgeführt. [2]) K. Fajans und G. Karagunis, Z. physikal. Ch. Vgl. die vorläufige Mitteilung in der Z. angew. Ch. **43**, 1046. 1930.

dieser Gruppe auftretenden Regelmässigkeiten den Weg zur Entwirrung bereits mancher Eigenschaft gewiesen haben[1]).

Ein einwandfreier Vergleich der osmotischen Koeffizienten einer grösseren Zahl von Alkalihalogeniden war aber bisher kaum möglich, da diese Salze von verschiedenen Autoren unter Benutzung verschiedener Messanordnungen gemessen worden sind und demnach ihre Resultate wegen der systematischen Fehler nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Es genügt, die Fig. 15 und 17 zu betrachten, um zu sehen, dass die Abweichungen zwischen den Werten verschiedener Autoren im Falle von *KCl* z. T. von derselben Grössenordnung sind, wie die Unterschiede zwischen ähnlichen Salzen (*KCl* und *RbCl*), so dass man über die Abstufungen der osmotischen Koeffizienten solcher Salze auf Grund der Messungen verschiedener Autoren, besonders bei kleinen Konzentrationen, kaum etwas Sicheres aussagen kann. Überdies sind die bisher bekannten Daten sehr lückenhaft. Es existieren zwar vergleichbare Messungen von W. Biltz[2]) an Lithiumhalogeniden (mit Ausnahme von *LiF*), von A. C. D. Rivett[3]) an einigen *Na*- und *K*-Halogeniden, aber gerade die wegen ihrer extremen Löslichkeitsverhältnisse in diesem Zusammenhang am meisten interessierenden Fluoride sind mit keiner der bekannten osmotischen Methoden hinreichend genau gemessen worden[4]). Es erschien daher erwünscht, die osmotischen Koeffizienten einer Reihe von Alkalihalogeniden mit besonderem Hinblick auf ihre individuellen Verschiedenheiten genau zu ermitteln.

B. Wahl der Methode.

Wir waren bestrebt eine Methode anzuwenden, welche die Konzentrationsabhängigkeit der osmotischen Koeffizienten über ein möglichst grosses Gebiet genau zu ermitteln gestattet, um mit ihr sowohl konzentrierte Lösungen, in welchen die uns interessierenden individuellen Verschiedenheiten der Salze besonders ausgeprägt zum Vorschein kommen, als auch verdünnte Lösungen untersuchen zu können und zu erfahren, von welchen Konzentrationen ab die Abweichungen zwischen den einzelnen Salzen merklich zu werden beginnen.

---

[1]) Dies gilt z. B. für das Gebiet der Refraktometrie. [2]) W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 202. 1902. [3]) A. C. D. Rivett, Z. physikal. Ch. **80**, 543. 1912. [4]) Die für einen engen Konzentrationsbereich bekannten kryoskopischen Daten von *NaF* (R. Peters, Z. physikal. Ch. **26**, 223. 1898), *KF* (W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 202. 1902), *RbF* (H. Eggeling und J. Meyer, Z. anorg. Ch. **46**, 174. 1905) lassen keine deutlichen Abstufungen innerhalb der Fluoride erkennen, da sie Überschneidungen aufweisen.

Wir entschlossen uns für die kryoskopische Methode, die auch für verdünnte Lösungen alle anderen bekannten indirekten Methoden zur Ermittlung des osmotischen Druckes an Genauigkeit weit übertrifft und stellten in Anlehnung an HAUSRATH[1]), FLÜGEL[2]), ADAMS[3]), RODEBUSH[4]), RANDALL und VANSELOW[5]) u. a. eine thermoelektrische Apparatur zur Bestimmung von Gefrierpunkten von Lösungen zusammen. Ihr Prinzip besteht darin, dass mit Hilfe einer Thermosäule die Temperaturdifferenz bestimmt wird, welche zwischen dem gefrierenden reinen Lösungsmittel und einer mit Eis im Gleichgewicht stehenden Salzlösung besteht, und dass die Konzentration dieser Salzlösung nachträglich durch eine Probeentnahme aus dem Gleichgewichtsgemisch ermittelt wird.

Die Konzentrationsbestimmung geschah mit Hilfe eines entsprechend geeichten Flüssigkeitsinterferometers nach HABER-LÖWE (vgl. Abschn. E).

C. Beschreibung der Apparatur.

1. Die Thermosäule.

Bei der Konstruktion der Thermosäule wurde möglichst kleine Trägheit angestrebt. Dies ist, wie aus dem Weiteren hervorgehen wird (siehe S. 455), eine notwendige Vorbedingung für die Messung von Gefrierpunkten konzentrierter Salzlösungen. Die Säule bestand aus 100 Kupfer-Konstantan-Thermoelementen. Es kamen emaillierte Kupfer- und mit Seide umsponnene Konstantandrähte zur Anwendung; beide wurden ausserdem sorgfältig mit Celluloid isoliert. Letzteres geschah in der Weise, dass Celluloid in Essigester zu einer dicken Viscose aufgelöst wurde, und damit die Drähte und Lötstellen wiederholt, nach jeweiligem Trocknen, bestrichen wurden. Eine vollkommen zuverlässige Isolation der einzelnen Lötstellen und Drähte war notwendig, da sämtliche zu je einer Seite gehörenden Lötstellen, zwecks eines möglichst raschen Temperaturaustausches zwischen dem Bad und den Lötstellen bzw. zwischen den einzelnen Lötstellen untereinander, in ein bei 40° schmelzendes Blei-Zinnamalgam eintauchten.

---

[1]) H. HAUSRATH, Ann. Physik (4) **9**, 522. 1902. [2]) F. FLÜGEL, Z. physikal. Ch. **79**, 577. 1912. [3]) L. H. ADAMS, J. Am. chem. Soc. **37**, 481. 1915. [4]) W. H. RODEBUSH, J. Am. chem. Soc. **40**, 1204. 1918. [5]) M. RANDALL und H. VANSELOW, J. Am. chem. Soc. **46**, 2418. 1924. Neuerdings auch E. ABEL, O. REDLICH und B. v. LENGYEL, Z. physikal. Ch. **132**, 189. 1928. Vgl. auch die während der Drucklegung dieser Mitteilung erschienene Arbeit von L. EBERT und J. LANGE, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 389. 1930.

Vor dem Einbau in die Metallmasse wurde jede einzelne Lötstelle besonders auf Isolation geprüft, und falls der Isolationswiderstand unterhalb $2 \cdot 10^5\ \Omega$ lag, erneut mit Celluloidlack überzogen. Dann wurden die Thermoelemente in das in zwei Glasbehältern befindliche Amalgam, das vorher durch gelindes Erwärmen flüssig gemacht worden war, bis etwa 1 cm oberhalb der Lötstellen eingetaucht (vgl. Fig. 1). Nach dem Erstarren der Metallmasse war die Lage einer jeden Lötstelle festgelegt, so dass Brüche durch Erschütterung nicht vorkommen konnten. Um aber auch nach dem Einbau die Isolation der Lötstellen dauernd kontrollieren zu können, wurde in das Amalgam ein Kupferdraht (J) eingeführt. Durch Anlegen einer Spannung (2 Volt) zwischen diesem Kupferdraht (J) und einem Ableitungsdraht der Thermosäule (A^+, B^+ oder A^-, B^-) konnte mit Hilfe eines empfindlichen Strommessers die Isolation der Celluloidlackschicht jederzeit nachgeprüft werden.

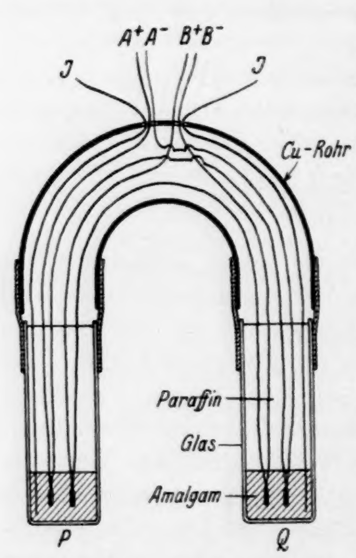


Fig. 1. Schema der Thermosäule. J = Drähte zur Isolationsprüfung. Die Isolation der Lötstellen ist aus der Figur nicht zu ersehen.

Die 100 Thermoelemente waren zu je 50 hintereinander geschaltet, so dass die ganze Thermosäule aus zwei Teilthermosäulen A^+, A^- und B^+, B^- bestand[1]), deren Lötstellen in der Metallmasse regellos verteilt waren. Die zwei Säulen konnten hintereinander oder gegeneinander geschaltet werden. Dadurch waren folgende zwei Prüfungsmöglichkeiten gegeben: Tauchen die beiden Seiten P und Q in zwei verschieden temperierte Bäder ein, wie es z. B. bei der Messung der Gefrierpunkte der Fall ist, und schaltet man die beiden Thermosäulen gegeneinander, so muss die abgelesene Gesamtthermokraft gleich Null sein, wenn beide Thermosäulen dieselbe Thermokraft $\left(\text{gleiches } \frac{dE}{dT}\right)$ haben und alle Lötstellen von je einer Seite auf derselben Temperatur sich befinden. Wir konnten dadurch während der Messung durch Einschalten eines Spiegelgalvanometers (Empfindlichkeit $1{\cdot}23 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm) prüfen:

[1]) L. H. Adams, loc. cit.

1. ob irgendwo ein Bruch vorliegt,
2. ob sich die Temperaturunterschiede zwischen den verschiedenen Lötstellen auf jeder Seite P oder Q ausgeglichen haben.

Der übrige Teil der beiden Glasbehälter war mit Paraffin ausgegossen, um eine Kondensation von Wasserdampf an den kalten Drähten während der Messung zu verhüten[1]). Die beiden Glasröhren wurden von einem stark gebogenen Kupferrohr getragen, wodurch die hufeisenförmige Säule die nötige Steifheit erhielt.

Die Thermosäule wurde von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für das Temperaturgebiet von 0° bis −20° geeicht. Wir haben auf Grund dreier Wertepaare[2]) die dreigliedrige Interpolationsformel:

$$\vartheta = 2{\cdot}812 \cdot 10^{-4} E - 2{\cdot}696 \cdot 10^{-10} E^2 + 2{\cdot}80 \cdot 10^{-15} E^3 \qquad (1)$$

abgeleitet, worin ϑ die gesuchte Temperaturdifferenz und E die gemessene Thermokraft, in Mikrovolt (10^{-6} Volt) ausgedrückt, bedeuten. Wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, vermag die Formel (1) den Verlauf der Temperaturdifferenz—Thermokraftkurve genügend genau wiederzugeben.

Tabelle 1.

ϑ	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$	Differenz in Promille	Bemerkungen
3·00	10·767 · 10³	—	—	zur Ableitung der Formel benutzt
6·00	21·688 · 10³	21·690 · 10³	+ 0·1	
12·00	43·672 · 10³	—	—	" " " " "
15·00	54·526 · 10³	54·493 · 10³	— 0·6	
18·00	65·241 · 10³	65·176 · 10³	— 1·0	
20·00	72·368 · 10³	—	—	" " " " "

2. Die Messung der Thermokraft.

Die durch die Temperaturdifferenz erzeugte Thermokraft wurde mit Hilfe einer in Fig. 2 schematisch dargestellten Kompensationsschaltung gemessen[3]).

In Fig. 2 sind W, R und F die vorgelegten Widerstandskästen. Der Widerstand W ist zwischen 10000 und 100000, R zwischen 1 und 1110 Ω variabel. F beträgt unveränderlich 420 Ω. r ist ein konstanter

[1]) Der im Kupferrohr sich befindende Teil der Thermosäule hat während der Messung eine Temperatur von 0°. [2]) Es wäre natürlich exakter gewesen die Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Benutzung aller Beobachtungen abzuleiten. Tabelle 1 zeigt jedoch, dass die Abweichungen der beobachteten Werte von den nach Formel (1) berechneten innerhalb der hier gesteckten Fehlergrenzen liegen (vgl. Abschn. F). [3]) Vgl. H. Hausrath, loc. cit. und W. H. Rodebush, loc. cit.

Manganinwiderstand, an den messbare Spannungen, die zur Kompensation dienen, angelegt werden können. Dies geschieht durch Stöpselung in den Widerständen W und R, wodurch die Stärke des durch r fliessenden Stromes, und damit die an seinen Enden abgenommene Spannung in definierter Weise variiert werden. r ist wiederholt durch Vergleichen mit einem Standardwiderstand geeicht worden und beträgt 3·495 Ω. Er wird in einem mit Watte gefüllten Kasten aufbewahrt, um die an den Berührungsstellen mit den Kupferdrähten auftretenden Thermokräfte möglichst klein zu halten. Diese Schaltungsart vermag bei der vorgeschriebenen Beanspruchung der Normalbatterie (vgl. weiter unten) Thermokräfte bis zu etwa 325 Mikrovolt zu kompensieren. Für grössere Thermokräfte wurde eine einfachere

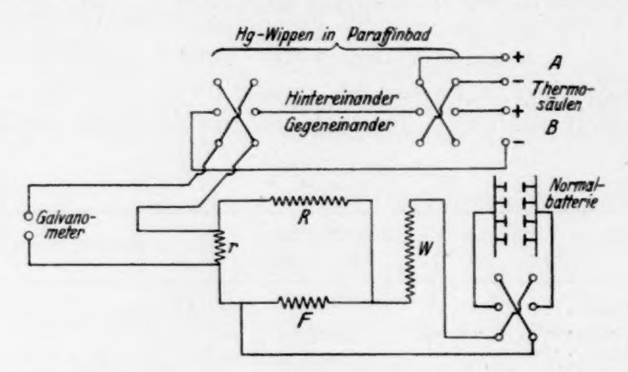


Fig. 2. Schaltungsschema zur Messung der Thermokraft.

Schaltung angewandt, deren Beschreibung hier übergangen werden kann.

Es wurden Präzisionswiderstände von Edelmann, München, angewandt, die auf 0·1‰ genau geeicht waren. Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Hartmann-Braun-Spiegelgalvanometer mit Skala und Fernrohrablesung. Bei unserer Anordnung entsprach 1 mm der Skala $0{\cdot}287_8 \cdot 10^{-6}$ Volt (bzw. $1{\cdot}23 \cdot 10^{-9}$ Amp.). Zur Vermeidung fremder Thermokräfte war im Galvanometerstromkreis nach Möglichkeit nur Kupfer verwandt. Die Klemmen des Galvanometers waren ebenfalls aus Kupfer. Überdies konnten wir etwaige störende Thermokräfte, die an den Berührungsstellen der Kupferdrähte mit den Messingklemmen der Widerstände auftraten, wie üblich durch Kommutierung der Galvanometerausschläge eliminieren. Die Wippen bestanden aus verkupferten Doppelschaltern, die zur Vermeidung von

grossen Temperaturdifferenzen in einem Paraffinbad standen[1]). Um Störungen durch Kriechströme zu umgehen, ruhte die ganze Kompensationsschaltung mitsamt Wippenschaltern sowie das Galvanometer auf einem geerdeten Metallblock. Als Drähte kamen durchweg Bleikabel zur Anwendung, deren Bleimantel ebenfalls geerdet war.

Die zur Kompensation der Thermokraft nötige konstante Gegenspannung wurde einer Batterie von vier parallel geschalteten Cadmiumnormalelementen direkt entnommen. Dies war, wie wir uns durch Vergleich vor und nach der Messung mit einem temperaturunabhängigen reichsanstaltlich geeichten WESTON-Normalelement überzeugten, ohne eine die Messungsfehler (vgl. Abschn. F) übersteigende Änderung der EMK ($0{\cdot}1^0/_{00}$) der Batterie möglich; die angewandte Stromstärke war ja stets kleiner als die maximal zulässige[2]) von 0·1 Milliamp., und die Batterie wurde nur während der zur Ablesung nötigen Zeit von etwa 1 Minute beansprucht. Selbst bei wesentlich länger dauernder Entnahme der bei den Versuchen durchschnittlich angewandten Stromstärke von 0·01 Milliamp. war, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, eine systematische Veränderung der EMK der Normalbatterie nicht nachweisbar. Diese Kontrolle geschah durch Messung der Stromstärke im Nebenkreis mit Hilfe unseres empfindlichen Galvanometers (Empfindlichkeit $1{\cdot}23 \cdot 10^{-9}$ Amp./mm).

Tabelle 2. Verhalten der Batterie bei dauernder Entnahme von 0·01 Milliamp.

Zeit	Kommutierte Galvanometerausschläge in Millimeter
9 Uhr 42 Min.	214·8
9 „ 55 „	214·8
10 „ 10 „	214·5
10 „ 25 „	215·0
10 „ 40 „	214·4
11 „ 10 „	215·1

Die Batterie wurde immer in einem lichtdichten Kasten aufbewahrt.

---

[1]) Ursprünglich verwandten wir in Anlehnung an HAUSRATH (loc. cit.) *Hg*-Wippen, die in ein Ölbad eintauchten. Bezüglich der Kupferschalter vgl. E. LANGE und J. MONHEIM (Z. physikal. Ch. (A) **149**, 64. 1930). [2]) Vgl. OSTWALD-LUTHER, Messungen, 4. Aufl., S. 454. 1925.

Wir konnten unter diesen Umständen die durch eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Bädern erzeugte Thermokraft auf 0·1 Mikrovolt genau messen.

3. Die Gefrierapparatur.

Die Gefrierapparatur (Fig. 3) besteht aus einem ovalförmigen Kupfergefäss *F* mit Deckel *D*, der unter Verwendung eines Gummi-

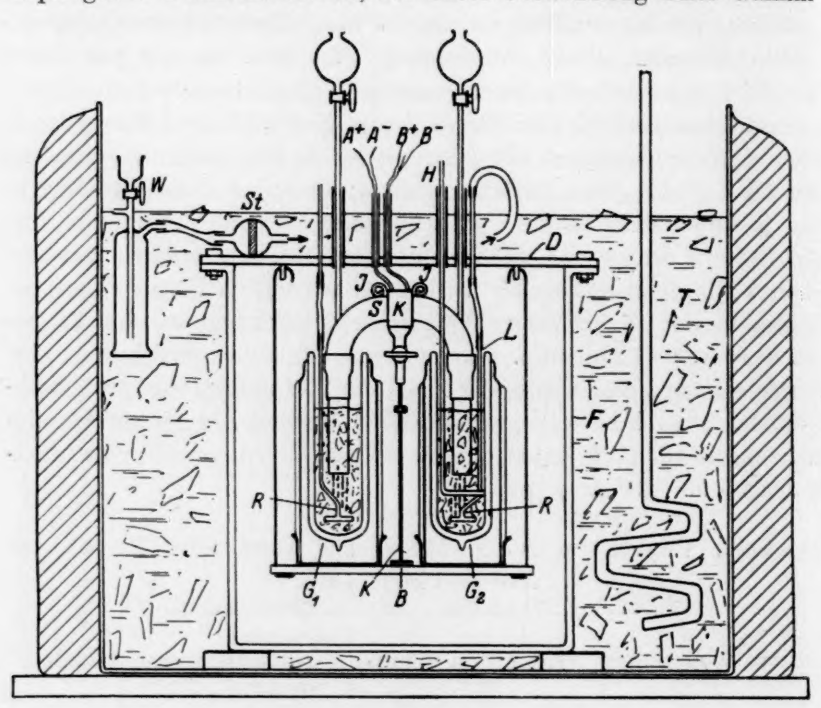


Fig. 3. Schema der Gefrierapparatur.

S Thermosäule. $G_1 G_2$ Gefriergefässe. *KK* Klammer. *J* Drähte zur Isolationsprüfung. $A^+ A^- B^+ B^-$ Ableitungsdrähte. *H* Handrührer. *W* Waschflasche. *D* Kupferdeckel. *R* Luftrührer. *F* Kupfergefäss.

ringes wasserdicht festgeschraubt werden kann. Vom Deckel *D* hängt an vier Haken ein einfaches Brett *B*, auf welches die zwei Dewar-Gefässe G_1 und G_2 — die eigentlichen Gefriergefässe[1]) — festmontiert sind. Eine ebenfalls auf diesem Brett befestigte Klammer *KK* erlaubt, die Thermosäule *S* in verschiedenen Höhen zu halten. Am Deckel des

[1]) Der Kürze halber soll hier das die gefrierende Lösung enthaltende Dewar-Gefäss Lösungsgefäss, das Eis-Wassergefäss Vergleichsgefäss genannt werden.

Kupfergefässes sind mehrere 15 cm lange Kupferröhren angelötet, durch welche während der Messung alle nötigen Operationen (Rühren der Gefrierlösung, Lösungsentnahme bzw. -zugabe usw.) vorgenommen werden. Das Kupfergefäss befindet sich in einem grossen, nach aussen thermisch isolierten Eisthermostaten T und ist bis wenige Zentimeter unterhalb der freien Enden der Kupferröhren mit Eis-Wassergemisch bedeckt. Ein starker Rührer sorgt für gleichmässige Temperierung des Eisthermostaten. Durch eine Hebervorrichtung kann dieser leicht mit Wasser gefüllt bzw. entleert werden.

4. Die Rührung der Gefrierlösungen

erfolgte mittels Druckluft. Dazu wandten wir Glasröhren R an, die am unteren sternförmigen Teil sehr feine Öffnungen tragen, durch welche Druckluft geblasen wird. Dadurch wird erreicht, dass verhältnismässig kleine Luftmengen eine starke Aufwallung der Gefrierflüssigkeit verursachen. Die Druckluft wird durch eine starke Gebläse-Wasserstrahlpumpe erzeugt, passiert zur Reinigung etwa sechs Waschflaschen, die mit Permanganat, Natronlauge und Schwefelsäure beschickt sind, wird dann in zwei Leitungen geleitet, in denen ein System von Hähnen, je ein Blasenzähler und ein Schwefelsäuremanometer eingeschaltet sind. Anschliessend wird die Luft, um sie auf 0° abzukühlen, durch zwei getrennte lange Bleischlangen, die sich im Eisthermostaten T befinden, geschickt. Damit beim Durchleiten der Rührluft keine Verdampfung bzw. Kondensation von Wasser in den Gefriergefässen stattfindet, wodurch störende thermische Effekte (Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme) auftreten würden, muss die zur Rührung verwandte Luft einen dem Dampfdruck der betreffenden Gefrierlösung entsprechenden Gehalt an Wasserdampf besitzen. Zu diesem Zweck wird die Luft, welche für das dauernd auf 0° gehaltene Vergleichsgefäss bestimmt ist, nachdem sie durch das Passieren von Schwefelsäure getrocknet wird, unmittelbar vor dem Rührer durch zwei im Eisthermostaten gehaltene, mit Wasser beschickte Waschflaschen geleitet. Die in den Gefrierlösungen einzuleitende Luft passiert entsprechend zwei Waschflaschen (W), die mit Kochsalzlösung beschickt sind, welche bei 0° ungefähr den gleichen Wasserdampfdruck hat wie die untersuchte Salzlösung bei ihrem Gefrierpunkt (die Auflösung der Luft bedingt keinen Fehler, vgl. Abschn. 5). Da in einer Messreihe erneute Portionen konzentrierter Lösung zu der Gefrierlösung zugegeben werden, war es notwendig, auch die Konzentration der vorgeschalteten Lösung und damit ihren Wasserdampfdruck zu

verändern. Dieses konnte durch trichterförmig erweiterte Hähne am oberen Teil der Waschflaschen *W* bequem während der Messung bewerkstelligt werden. Unmittelbar vor dem Einleiten in die Rührer passierte schliesslich die Druckluft zwei Staubfänger *St*. Durch die verschiedenen Hähne und mit Hilfe der Blasenzähler sowie vor allem der vorgeschalteten Schwefelsäuremanometer ist es möglich, die Menge und den Druck der durch die Rühreröffnungen hindurchgeleiteten Luft bei beiden Gefässen gleich gross zu machen und damit auch in beiden Gefässen die gleiche Aufwallung und gleiche Rührung zu erzielen. Verstärkungen oder Verminderungen der Rührung während des Versuchs werden an der Hauptleitung vor der Verzweigung vorgenommen, was auf das Rührverhältnis und damit auch auf den Temperaturunterschied der beiden Bäder keinen Einfluss hat. Wie aus der Reproduzierbarkeit der Messungen gefolgert werden kann, ist diese Art der Rührung, die an Einfachheit und Handlichkeit die bisher bei derartigen Messungen verwendeten übertrifft, auch für konzentrierte Lösungen vollkommen ausreichend.

Da eine Messreihe sich über mehrere Tage erstreckt, kommt es in den Gefriergefässen oft zu einem Zusammenbacken des Eises, das in grösserer Menge vorhanden ist als die Lösung, wodurch sehr fehlerhafte Temperaturmessungen resultieren können, da dann ein guter Kontakt der Lösung mit dem Eis bzw. eine gute Rührwirkung nicht gewährleistet ist. Dieser Missstand kann durch Auflockerung des Eises mit Hilfe eines einfachen Glashandrührers *H* vermieden werden. Bei eingeschaltetem Galvanometer kann man durch Betätigung des Handrührers die Beschaffenheit des Eises kontrollieren. Bei guter Konsistenz des Eises ändern sich die Galvanometerausschläge und damit die Gefriertemperaturen nicht.

Tabelle 3.

	Versuchsdatum			
	17. XI. 1929		15. I. 1930	
	Zeit in Min.	ϑ	Zeit in Min.	ϑ
	5	0·1915	5	0·1479
	10	0·1913	10	0·1478
	15	0·1914	15	0·1479
Betätigung des Handrührers →	20	0·1912	→ 20	0·1460
	30	$0{\cdot}1913_5$	30	0·1450
	35	$0{\cdot}1913_9$	35	0·1400
	40	$0{\cdot}1913_0$	Der Versuch wurde unterbrochen	
	45	$0{\cdot}1913_2$		

Damit die Thermosäule stets gleich tief in die Flüssigkeit eintaucht, ist es schliesslich notwendig, in dem Gefriergefäss das Flüssigkeitsniveau, das wegen der Entnahme bzw. Zugabe von Lösung und der dadurch verursachten Schmelzung des Eises sich stark verändern kann, zu kontrollieren und auf ungefähr gleicher Höhe zu halten. Die Kontrolle geschieht mit Hilfe zweier ihrer Längsachse nach aneinander gekitteter graduierter Glasröhren, an deren unteren Enden zwei feine Platindrähte eingeschmolzen sind. Die Glasröhren werden, um den Stand des Flüssigkeitsniveaus in den Gefässen zu prüfen, durch eine der Kupferröhren in das Dewar-Gefäss langsam eingeführt. Bei Berührung der leitenden Flüssigkeitsoberfläche mit den Platindrähten, an welche eine Spannungsdifferenz von 2 bis 110 Volt angelegt werden kann, wird der Strom geschlossen, was durch ein im Stromkreis eingeschaltetes Milliamperemeter mit verstellbarer Empfindlichkeit angezeigt wird. Die richtige Höhe des Flüssigkeitsniveaus in den Dewar-Gefässen ist auf dem graduierten Glasrohr durch eine feste Marke gekennzeichnet und kann durch entsprechende Zugabe bzw. Entnahme von Flüssigkeit eingehalten werden.

5. Einfluss der Luft auf die Gefriertemperatur.

Die Auflösung der Luft im Wasser und in den Salzlösungen könnte, da es sich um ein Differentialverfahren handelt, nur insofern einen Fehler bedingen, als die Salze auf die in Wasser gelöste Luft aussalzend wirken. Doch lässt sich an Hand der bekannten Daten über die Löslichkeit von Luft in Salzlösungen zeigen, dass die dadurch verursachte Verschiedenheit in der Konzentration der gelösten Luft in den beiden Gefässen bei allen untersuchten Konzentrationen einen Fehler in den Gefrierpunktsdifferenzen verursacht, der ganz innerhalb der Messgenauigkeit der Methode liegt. Dies ergibt sich aus folgender Rechnung. Aus der bekannten Löslichkeit von Sauerstoff in $NaCl$-Lösungen bis zu $m = 5$ bei den Temperaturen 0°, +5° und +10° [1]) wurde durch Extrapolation die Löslichkeit des Sauerstoffs in Kochsalzlösungen bei den Gefriertemperaturen dieser Lösungen berechnet.

Nimmt man an, dass die molare Löslichkeit des Stickstoffs, wie es in reinem Wasser der Fall ist, auch in Salzlösungen halb so gross ist wie die des Sauerstoffs, und berücksichtigt das Verhältnis 1:4 der Partialdrucke von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft, so gelangt man zu der Löslichkeit der Luft, wenn man die des Sauerstoffs mit $^3/_5$

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen 1923, S. 771.

multipliziert. Das Ergebnis ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. Die berechnete molare Löslichkeit der Luft in *NaCl*-Lösungen ist als Funktion deren Konzentration wiedergegeben. Aus dem Verlauf der Kurve ersieht man, dass die Löslichkeit mit steigender Konzentration der Salzlösung fällt, dass somit der Aussalzeffekt den Temperatureinfluss (Erhöhung der Löslichkeit mit fallender Temperatur) überkompensiert. Es ist demnach in der gefrierenden Lösung die Luftkonzentration und die durch sie bedingte Gefrierpunktserniedrigung kleiner als im Vergleichsgefäss; folglich fallen die gemessenen Temperaturdifferenzen ϑ zu klein aus. Der dadurch bedingte absolute bzw. relative Fehler $\nabla\vartheta$ bzw. $\frac{\nabla\vartheta}{\vartheta}$ ist aus der Tabelle 4 zu ersehen, in der die Differenz ΔL der Konzentration der Luft in beiden Gefässen aus Fig. 4 abgelesen wurde. Wie ersichtlich, beträgt $\frac{\nabla\vartheta}{\vartheta}$ bei allen Konzentrationen weniger als 0·3°/₀₀ der gemessenen Gefrierpunktserniedrigung, liegt also innerhalb der Fehlergrenzen der übrigen Bestimmungen (vgl. Abschn. F).

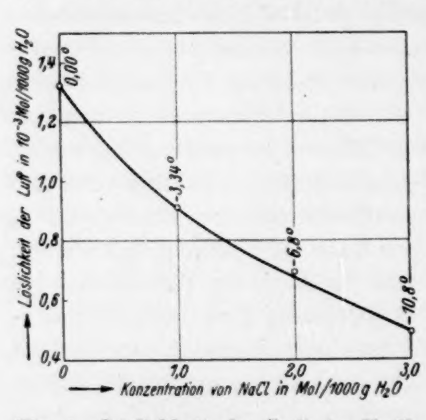


Fig. 4. Löslichkeit der Luft in *NaCl*-Lösungen bei deren Gefriertemperaturen.

Tabelle 4. **Einfluss der Luft auf die Gefriertemperaturen.**

m_{NaCl}	ϑ	ΔL in Mol/Liter	$-\nabla\vartheta$	$-\frac{\nabla\vartheta}{\vartheta}\cdot 1000$
0·01	0·036	$5{\cdot}0\cdot 10^{-6}$	$9{\cdot}0\cdot 10^{-6}$	0·25
0·1	0·347	$4{\cdot}5\cdot 10^{-5}$	$8{\cdot}4\cdot 10^{-5}$	0·25
0·5	1·68	$2{\cdot}3\cdot 10^{-4}$	$4{\cdot}2\cdot 10^{-4}$	0·25
1·0	3·34	$4{\cdot}1\cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}4\cdot 10^{-4}$	0·22
2·0	6·8	$6{\cdot}5\cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}2\cdot 10^{-3}$	0·18
3·0	10·8	$8{\cdot}3\cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}5\cdot 10^{-3}$	0·14

Die aussalzende Wirkung der Alkalihalogenide ist zwar von Salz zu Salz verschieden gross, jedoch bei allen von derselben Grössenordnung, so dass die für *NaCl* hier durchgeführte Rechnung auch für die anderen Salze gilt.

D. Handhabung der kryoskopischen Apparatur.

Die Arbeitsweise ist folgende: Aus frisch hergestelltem Leitfähigkeitswasser wird in fest verschliessbaren Aluminiumgefässen Eis ausgefroren und fein zerstossen. Das Eis wird in die zwei DEWAR-Gefässe hineingebracht und mit vorgekühltem Leitfähigkeitswasser fünf- bis sechsmal gründlich ausgewaschen. Dann werden die das Eis-Wassergemisch enthaltenden DEWAR-Gefässe auf das am Kupferdeckel des Kupfergefässes hängende Brett montiert, Rührer und Thermosäule eingesetzt, die Gefässe zum Schutz von Hineinfallen von Verunreinigungen mit Filtrierpapier bedeckt und schliesslich wird der Kupferdeckel auf das Kupfergefäss aufgesetzt und festgeschraubt. Nun wird letzteres in den Eisthermostaten eingebaut, der Thermostat mit Eis-Wasser gefüllt; es wird etwa 3 Stunden gewartet, bis alle Teile der Apparatur auf 0° abgekühlt sind. Dann wird mit der Druckluftrührung begonnen, während die Thermosäule ohne Zwischenschaltung eines Widerstands direkt an das empfindliche Galvanometer geschaltet wird. Das Galvanometer zeigt anfangs einen mehr oder minder grossen Ausschlag, der jedoch ständig abnimmt und schliesslich auf einen recht kleinen, über längere Zeit konstant bleibenden Betrag hinuntersinkt, der einer Temperaturdifferenz von durchschnittlich 0·0002° bis 0·0005° entspricht. Dieser „Nullausschlag", dessen Vorzeichen von Fall zu Fall verschieden ist, ist wohl sicher auf geringe, schwer zu vermeidende Verunreinigungen zurückzuführen, die während des Einbaues der DEWAR-Gefässe oder durch Herauslösen von Alkali aus der Gefässwand in das linke und rechte Gefäss in ungleicher Menge hineingelangen. Doch entspricht diese Temperaturdifferenz einem Unterschied in den Molaritäten von maximal 0·00006 eines ein-einwertigen Elektrolyten[1]). Dieser Nullausschlag bleibt über mehrere Stunden konstant und wird von allen späteren Ablesungen mit dem richtigen Vorzeichen abgezogen. Dann wird aus beiden Gefässen eine kleine Menge Wasser abpipettiert, um es vor Beginn der Messung durch interferometrischen Vergleich mit frisch destilliertem Leitfähigkeitswasser auf Reinheit zu prüfen. Bei sorgfältigem Präparieren des Eises

[1]) Dieser Unterschied in den Konzentrationen ist von derselben Grössenordnung wie die absoluten Konzentrationen an Fremdstoffen, ausser Luft, in jedem der DEWAR-Gefässe. Denn selbst wenn die gesamte interferometrische Differenz gegen frisch destilliertes Wasser durch solche Fremdstoffe bedingt wäre, ergäbe sich: 5 T.T. · F_m (F_m = Faktor einer Substanz von mittlerem Brechungsindex der Alkalihalogenide) = $5 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ = 0·0001 Mol/1000 g H_2O.

beträgt der Ausschlag nicht mehr als 4 bis 5 T.T. (bei Anwendung einer 8-cm-Kammer) im Sinne eines grösseren Brechungsindex des abpipettierten Wassers. Die „Konzentrationsverschiedenheit“ [1]) zwischen dem aus den DEWAR-Gefässen abpipettierten Wasser gegenüber frisch destilliertem ist zum Teil natürlich darauf zurückzuführen, dass ersteres durch die erwähnte Rührung an Luft gesättigt ist [2]). Diese zu Beginn des Versuchs gemessenen 4 bis 5 T.T. werden von den späteren, den abpipettierten Gefrierlösungen zukommenden, abgezogen, da, wie ersichtlich wird, die Eichkurve des Interferometers sich auf luftfreie Lösungen bezieht.

Dann werden in das Lösungsgefäss 20 cm³ einer vorgekühlten Lösung geeigneter Konzentration des zu untersuchenden Salzes zugegeben, wodurch Eis zum Schmelzen kommt und der Gefrierpunkt sinkt. Gleich darauf wird eine trockene Pipette in das Lösungsgefäss eingeführt, durch welche die Lösung nach Einstellen des Gleichgewichts abpipettiert wird. Sie ist am unteren Ende kapillar verengt, um beim Abpipettieren ein Mitnehmen von Eisstücken zu verhindern [3]). Bis zur Einstellung des Gleichgewichts wird unter dauernder Kompensation die Thermokraft alle 5 Minuten abgelesen. Sind die Galvanometerausschläge und damit auch der Gefrierpunkt konstant geworden, so werden die Vorbereitungen zur endgültigen Messung der Thermokraft und Probeentnahme aus der mit dem Eis im Gleichgewicht befindlichen Lösung getroffen. Erst wird die Schaltung (Fig. 2) auf Lockerkontakte geprüft, dann wird die Rührung verstärkt; dadurch darf, wenn die bisher angewandte Rührstärke ausreichend war, die abgelesene Temperaturdifferenz sich nicht ändern. Dann wird der Handrührer betätigt, um die Beschaffenheit des Eises zu kontrollieren. Zeigen diese Prüfungen, dass alles in Ordnung ist, so werden die Ausschläge möglichst auf Null kompensiert und 25 bis 30 cm³ der Lösung abpipettiert. Auch das Abpipettieren darf auf die abgelesene Temperatur keinen Einfluss haben. Gleich darauf wird die Empfindlichkeit des Galvanometers bei der betreffenden Schaltungsart bestimmt, um den nicht-kompensierten Teil der Thermokraft zu berechnen.

Durch erneute Zugabe von ungefähr der gleichen Menge einer konzentrierteren Lösung des Salzes wird zu grösseren Konzentrationen

[1]) Siehe Anmerkung 1, S. 445. [2]) Luftgesättigtes Leitfähigkeitswasser gibt, verglichen mit frisch destilliertem, einen interferometrischen Ausschlag von 4 bis 5 T.T. (8-cm-Kammer). [3]) Ein Aufsteigen von Flüssigkeit in das eintauchende Pipettenrohr wird durch Einleiten von Luft vermieden.

und damit zu grösseren Gefrierpunktserniedrigungen übergegangen. Der Verlauf einer Messung wird durch Fig. 11 veranschaulicht. Falls in einer Messreihe durch einen unvorhergesehenen Umstand Verunreinigungen in die DEWAR-Gefässe hineingelangten und der Nullausschlag grösser als 1 bis 2 mm war, so wurde gleich mit so grossen Gefrierpunktserniedrigungen begonnen, dass selbst eine vollkommene Nichtberücksichtigung dieses Nullausschlags das Resultat um weniger als $1^0/_{00}$ beeinflusst hätte.

Während der Messung wird die Reinheit des Eiswassers im Vergleichsgefäss durch Probeentnahme und interferometrische Prüfung gegen frisch destilliertes Wasser kontrolliert, was ja zugleich eine Kontrolle der 0°-Vergleichstemperatur bedeutet.

Bei den ersten Messungen wurden die Salze zur Kontrolle in bestimmten Konzentrationsgebieten in unabhängigen Messreihen wiederholt gemessen. Später, als wir uns von der Reproduzierbarkeit der Messungen überzeugt hatten, wurde die Kontrolle im allgemeinen darauf beschränkt, dass die in verschiedenen Messreihen untersuchten verschiedenen Konzentrationsgebiete ineinander übergriffen. Auf Grund der Reproduzierbarkeit überzeugten wir uns auch davon, dass sich für eine Lösung bestimmter Konzentration derselbe Gleichgewichtszustand einstellte, gleichgültig, ob die Lösung durch Zugabe von konzentrierter Lösung zu Eis oder umgekehrt durch Verdünnen einer mit Eis im Gleichgewicht sich befindenden konzentrierteren Lösung hergestellt war. Die abpipettierten Gefrierlösungen wurden in gut verschlossenen ERLENMEYER-Kolben aufbewahrt und ihre Konzentrationen direkt oder bei konzentrierten Lösungen nach entsprechender gewichtsmässiger Verdünnung interferometrisch bestimmt.

E. Die interferometrische Konzentrationsbestimmung.

Zur Konzentrationsbestimmung der abpipettierten Gefrierlösungen benutzten wir ein tragbares Zeisssches Wasserinterferometer nach HABER-LÖWE[1]). Es sei hier mit Rücksicht auf das weiter unten geschilderte Eichungsverfahren bei Lösungen, deren Dispersion von der des Wassers verschieden ist, an das Prinzip des HABER-LÖWEschen Interferometers erinnert. Es wird der Brechungsindexunterschied zwischen reinem Wasser und einer verdünnten Salzlösung dadurch ermittelt, dass die durch diesen Unterschied verursachte Verschiebung von Interferenzstreifen gegenüber einem festen Interferenzstreifen-

[1]) Vgl. F. WEIGERT, Optische Methoden, S. 461. 1927.

system mit Hilfe eines Glaskompensators messbar rückgängig gemacht wird. Die Eichung der Drehtrommel des Kompensators geschieht mit Hilfe von Lösungen bekannter Konzentration.

Wir möchten etwas ausführlicher auf eine Schwierigkeit bei der interferometrischen Konzentrationsbestimmung eingehen, da sie, obwohl schon früher bemerkt[1]), soviel uns bekannt, nicht behoben wurde[2]).

Eine einfache Konzentrationsbestimmung von Lösungen mit Hilfe des Interferometers nach dem oben kurz skizzierten Verfahren ist nur an solchen wässerigen Lösungen möglich, bei welchen die Dispersion des Gangunterschiedes Lösung—Wasser gleich ist der der Kompensationsvorrichtung; andernfalls findet mit steigender Konzentration eine Wanderung des Nullstreifens statt. Dieser Vorgang kann durch folgende vereinfachte Darstellung plausibel gemacht werden. In Fig. 5 sind Streifensysteme dargestellt, die durch Interferenz zweier kohärenter Lichtstrahlen nach ihrem Durchgang durch zwei Medien von gleichem Brechungsindex zustande kommen, und zwar *a* für rotes, *b* für blaues Licht[3]). Die dunklen Streifen *A*, *B*, *C*, *D* . . . liegen um so weiter auseinander, je grösser die Wellenlänge des Lichtes ist. Bei Anwendung von weissem Licht findet eine Überlagerung dieser Streifensysteme derart statt, dass das Mittelfeld *AB* von zwei schwarzen Streifen *A* und *B* begrenzt erscheint, während die schwarzen Streifen *C*, *D*, *E*, *F* wegen ihrer verschiedenen Abstände bei ver-

---

[1]) Die gleich zu beschreibende Wanderung des Nullstreifens des Interferometers wurde von R. MARC an kolloiden Lösungen beobachtet (Ch. Ztg. **36**, 539. 1912). Vgl. auch F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, 14. Aufl., S. 305. R. GANS und M. BOSE, Z. Instr. **36**, 137. 1916. G. HANSEN, Z. Instr. **50**, 460. 1930.

[2]) Vgl. aber L. H. ADAMS, J. Am. chem. Soc. **37**, 1181. 1915. Zur Konzentrationsbestimmung von stärker als Wasser dispergierenden Lösungen empfiehlt er das Verdünnen derselben auf eine Konzentration, welche zwischen zwei möglichst eng benachbarten Eichkonzentrationen liegt; zwischen diesen wird linear interpoliert. Eine lineare Interpolation aber ist nur dann zulässig (vgl. weiter unten), wenn zwischen diesen zwei Eichkonzentrationen keine Wanderung des Nullstreifens stattfindet. Im Falle der *NaJ*-Lösungen (Fig. 9) erfolgen jedoch diese Verschiebungen in Abständen von 100 T.T. Das Verdünnen einer konzentrierten (z. B. 3 mol.) *NaJ*-Lösung, deren Salzgehalt nicht genau bekannt ist, auf eine Konzentration, die sich nur um 0·0012 Mol/1000 g H_2O $\left(50\ \text{T.T.} \cdot 2{\cdot}45 \cdot 10^{-5} \frac{m}{\text{T.T.}}\right)$ von einer bekannten Eichlösung unterscheiden darf, kann aber nur nach vorherigem langwierigem Probieren erreicht werden.

[3]) Die rote Farbe ist durch horizontale, die blaue durch schräge Schraffierung angedeutet.

schiedenen Wellenlängen mit zunehmender Ordnung in steigendem Mass blau und rot umrändert sind (Streifensystem *c*). Lässt man nun den einen Strahl (z. B. den rechten) durch eine wässerige Lösung von grösserem Brechungsvermögen, als das des Wassers passieren, jedoch der Art, dass die Gesamtdispersion (Flüssigkeit + Kompensatorplatte) auf der Wasserseite gleich der auf der Lösungseite ist, so findet eine Verschiebung des ganzen Streifensystems *c* nach rechts statt. Die gegenseitige Lage der Streifensysteme *a* und *b* und somit die Schwärzung bzw. Farbigkeit der Streifen *A*, *B*, *C* und *D* im System *c* bleibt dagegen unverändert, da die Verlängerung des optischen Weges für alle Strahlen im gleichen Mass stattfindet. Ist jedoch die Gesamtdispersion auf der Lösungseite verschieden von der auf der Wasserseite, so findet auch eine gegenseitige Verschiebung der

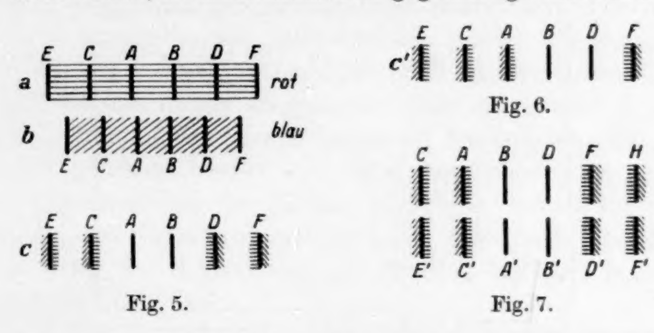


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Streifensysteme *a* und *b* statt, und zwar wird bei grösserer normaler Dispersion der Lösung das System *b* (blaue Strahlen) stärker nach rechts verschoben als das System *a* (rote Strahlen). Bei einem bestimmten Grad der Verschiebung, einer bestimmten Konzentration des betreffenden Salzes entsprechend, fällt das blaue Feld *AB* nicht mehr mit dem roten Feld *AB*, sondern mit dem nächsten *BD* zusammen; in dem überlagerten System *c'* (Fig. 6) erscheint nunmehr das Feld *BD* weiss von zwei schwarzen Streifen *B* und *D* begrenzt, während der Streifen *A*, der früher schwarz war, blau und rot umrändert ist. Wollte man nun diese Streifen mit den Streifen *A'*, *B'*, *C'* und *D'* (Fig. 7) des festen Vergleichssystems durch eine Kompensatordrehung zur Koinzidenz bringen, und das ist das einzige Kriterium für einen Ausgleich der Brechungsindices in den beiden Kammern, so würde die aus Fig. 7 zu ersehende Verschiebung zustande kommen, welche einer Verrückung der Nullage um den Abstand zweier Streifen, d. h. um eine „wirksame Wellenlänge“ (bei unserem Instrument im

Durchschnitt 25 T.T.) entspricht. Geht man nun zu höheren Konzentrationen und damit zu grösseren Dispersionsdifferenzen zwischen Wasserseite und Lösungseite über, so finden mehrmals derartige Wanderungen des Nullstreifens statt. Da die Übergänge mit steigender Konzentration der Lösung allmählich vor sich gehen, gibt es Konzentrationsgebiete und dementsprechend Stellungen der Trommel, bei denen zwei Streifen in ihrem Aussehen nicht voneinander zu unterscheiden sind, so dass sowohl die eine wie die andere Einstellung berechtigt erscheint.

Wollte man für ein solches Salz, dessen Lösung viel stärker dispergiert als das Wasser eine Eichkurve, das ist die Abhängigkeit der Zahl der Trommelteile von der Konzentration der gemessenen

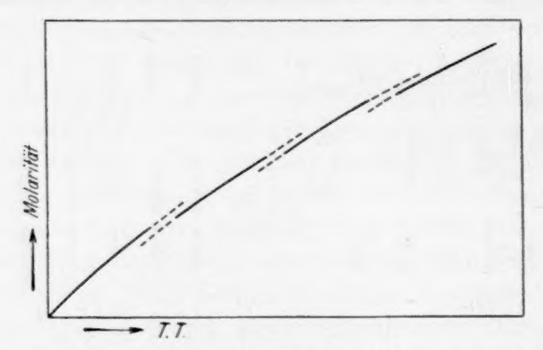


Fig. 8. Schematische Darstellung der Wanderung des Nullstreifens.

Salzlösung, aufnehmen, so würde, da man bestrebt ist die beiden schwärzesten Streifen zur Koinzidenz zu bringen, die Kurve unstetig verlaufen, wie Fig. 8 schematisch zeigt, wobei die Unstetigkeitsstellen nicht scharf bei einer bestimmten Trommelstellung zu konstatieren wären. Diese Unstetigkeitsstellen liegen bei den oben erwähnten Konzentrationen, bei denen zwei vollkommen gleichwertige Einstellungen existieren, die um den Abstand einer wirksamen Wellenlänge voneinander entfernt sind.

Eine Messung mit einer gewöhnlichen Eichkurve kann hier zu keinem zuverlässigen Resultat führen. Wir wenden deshalb ein Eichungsverfahren des Interferometers an, dessen Sinn der ist, dass die Streifen auf eine gleich zu beschreibende Art gekennzeichnet werden, so, als ob man sie mit den Buchstaben A, B, C und D versehen würde, auf die man sich sowohl bei der Eichung wie bei der Kon-

zentrationsbestimmung beziehen kann, und dadurch nicht auf die Schwärzung der Streifen als einziges Kriterium angewiesen ist.

In erster Stufe wird das Aussehen der Streifen, ihre Schwärze bzw. Farbigkeit bei verschiedenen Stellungen des Kompensators, also bei verschiedenen Konzentrationen des zu untersuchenden Salzes genau vermerkt. Dies geschieht in der Weise, dass von einer konzentrierten Lösung, der eine Einstellung der Trommel bei 3000 T.T. entspricht — Ende der Skala, — ausgegangen wird und langsam durch tropfenweise Zugabe von Wasser bis zu einer Einstellung bei 100 T.T. verdünnt wird. Aus dem Aussehen der Streifen bei den verschiedenen Konzentrationen und vor allem aus der Veränderung derselben mit der Verdünnung geben unmittelbar die Stellen hervor, bei denen die erwähnten Verschiebungen der Nullage stattfinden, d. h. wo zwei Nullagen nicht voneinander unterschieden werden können. Als Beispiel sei hier ein solches Protokoll für *RbCl* wiedergegeben. Die Einstellungen werden immer so gemacht, dass die Streifen *C*, *A*, *B*, *D* usw. durch Drehung des Kompensators auf den feststehenden unteren Streifen *B'* gebracht werden und dabei ihre Schwärzung bei der jeweiligen Konzentration der Lösung (Zahl der Trommelteile) durch Bezeichnung mit Sternchen markiert wird. Die Anzahl der Sternchen soll den Grad der Schwärzung der Streifen bei den betreffenden Trommelteilen bezeichnen.

C	*A*	*B*	*D*	*F*	*H*
*59	***82	**105			
*90	***114	*(*)139			
*147	***170	***192 → Übergangsstelle			
	**212	***235	*259		
	*350	***374	**(*)396		
	*400	***420	***440 → Übergangsstelle		
		**(*)532	***555	*578	
		**575	***598	*621	
		*739	***761	**785	
		*849	***871	***895 → Übergangsstelle	
			**954	***976	*999

usw. bis zu 3000 T.T.

In zweiter Stufe der Eichung wird eine Lösung des betreffenden Salzes durch genaues Wägen[1]) eingestellt, deren Konzentration derart

[1]) Die nichthygroskopischen Salze *LiF*, *NaF*, *KCl*, *RbCl* und *CsCl* wurden in fein pulverisierter Form im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei den hygroskopischen Salzen *KF*, *RbF* und *CsF* wurde der Gehalt der Urlösung (siehe weiter unten) durch Eindampfen und Überführen des Fluorids in das Sulfat ermittelt. *NaJ* wurde potentiometrisch mit $AgNO_3$ titriert.

ist, dass man an die Grenze der Messskala des Interferometers gelangt (3000 T.T.). Aus dieser Urlösung werden dann durch gewichtsmässiges Verdünnen sieben bis acht Lösungen hergestellt, deren Interferometerablesungen zwischen 100 und 3000 T.T. liegen. Bei der Bestimmung der diesen Lösungen entsprechenden Trommelteile wird nicht nur die Lage des schwärzesten Streifens, sondern auch die der benachbarten gefärbten genau vermerkt. So z. B. *RbCl*, $m = 0{\cdot}04845$ entsprach: **875, ***900, *925; oder wenn man sich gerade an einer Übergangsstelle befindet: *RbCl*, $m = 0{\cdot}06525$ entsprach: ***1200, ***1226, **1250.

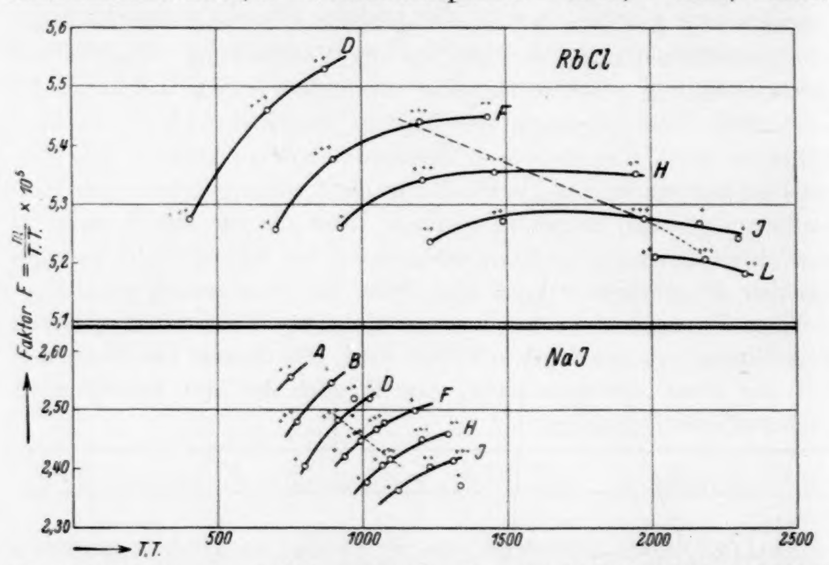


Fig. 9. Eichkurven des Interferometers für Lösungen mit Verschiebung des Nullstreifens. Die Zahl der Sternchen deutet den Grad der Schwärzung der Streifen an. Gestrichelte Kurve zeigt unzulässige Interpolation.

Schliesslich werden die Quotienten aus den Konzentrationen und den dazu gehörigen Trommelteilen (sie werden des weiteren einfach Faktoren› genannt) für alle gemachten Einstellungen gebildet und gegen die Trommelteile aufgetragen. Auch diese Faktoren *F* werden mit Sternchen versehen, und zwar mit derselben Anzahl wie die zugehörigen Trommelteile. Es resultiert eine Kurvenschar, wie sie Fig. 9 für *RbCl* und *NaJ* zeigt. Die ausgezogenen Kurven verbinden die Lagen eines und desselben Streifens, z. B. *A* oder *B* bei den Lösungen verschiedener Molarität. Dies ermöglicht eine Interpolation für die dazwischen liegenden Molaritäten in der Weise, dass man sich immer auf den-

selben Streifen beziehen kann, unabhängig von seiner Färbung. Aus Fig. 9 ersieht man, wie von links nach rechts die Anzahl der Sternchen bei einer Kurve erst zunimmt, dann wieder abnimmt, entsprechend dem oben geschilderten Gang in der Verfärbung der Streifen.

Man erkennt, dass die an den Übergangsstellen kaum mögliche Feststellung des wirklich schwärzesten Streifens nunmehr unwesentlich wird, sofern man sich bei der Konzentrationsbestimmung auf die Kurve bezieht, die dem Streifen entspricht, auf den man auch bei der Eichung eingestellt hat. Dies bereitet keine Schwierigkeiten, wenn bei der Konzentrationsbestimmung genau wie bei der Eichung alle drei Einstellungen gemacht werden und man die oben angeführte Protokollierung zu Hilfe nimmt. Dies sei am folgenden Beispiel erläutert: Für eine verdünnte NaJ-Lösung sind bei Anwendung einer 2-cm-Kammer folgende Einstellungen der Interferometertrommel abgelesen worden:

*1156, ***1178, **1200 T.T.

Aus dem NaJ-Protokoll ersieht man, dass man die Streifen F, H und J vor sich hat. Um zur gesuchten Molarität zu gelangen, hat man die diesen Trommelteilen entsprechenden Faktoren (Ordinaten) der Kurven F, H und J mit den genannten Trommelteilen zu multiplizieren. Diese Faktoren sind:

$$2{\cdot}495 \cdot 10^{-5},\ 2{\cdot}438 \cdot 10^{-5},\ 2{\cdot}395 \cdot 10^{-5} \frac{m}{\mathrm{T.T.}}$$

Die drei Multiplikationen führen zu praktisch dem gleichen Wert:

$$m = 0{\cdot}02879,\ 0{\cdot}02877,\ 0{\cdot}02880.$$

Dagegen ist eine durch die gestrichelte Kurve angedeutete Interpolation zwischen zwei auf verschiedenen Kurven liegenden Punkten mit gleicher Schwärzung, also mit gleicher Anzahl von Sternchen, nicht zulässig, da es sich um verschiedene Streifen, z. B. F und H, handelt, welche nur durch eine Wanderung des Nullstreifens (Dispersionsübergang) gleiches Aussehen erhalten haben. Wüsste man auf Grund des oben geschilderten Verdünnungsversuchs nicht, dass zwischen diesen Punkten eine Wanderung des Nullstreifens stattgefunden hat, so würde man gewiss meinen, denselben Streifen F vor sich zu haben. Läge überdies die gesuchte Konzentration an der Stelle eines solchen Übergangs, so würde man nicht wissen, welchen der beiden Streifen man der gestrichelten Kurve zuordnen sollte. Eine falsche Zuordnung bedingt je nach der Verdünnung der Lösung einen Fehler von 2 bis 20%.

Die oben geschilderte Eichung muss selbstverständlich für jedes Salz, dessen Konzentration bestimmt werden soll, durchgeführt werden. Das Verfahren ist zwar etwas mühsam, doch liefert es sehr genaue Resultate[1]). Wir haben uns zu dieser Methode entschlossen, da sie wenig Substanz beansprucht und keine chemische Veränderung derselben erfordert, was im Falle der nur in beschränkter Menge zugänglichen Salze von *Rb* und *Cs* wesentlich war. Auch ist uns keine andere Methode bekannt, welche, wie die angewandte interferometrische z. B. den Gehalt einer verdünnten Alkalifluoridlösung mit einer Genauigkeit von einigen Promille ermitteln liesse.

Im Falle von *KF* und *RbF*, wo die Gesamtdispersion auf der Wasser- und Lösungseite praktisch gleich ist, ist eine Einstellung auf den schwärzesten Streifen bei allen Lagen möglich, da eine Wanderung des Nullstreifens nicht stattfindet.

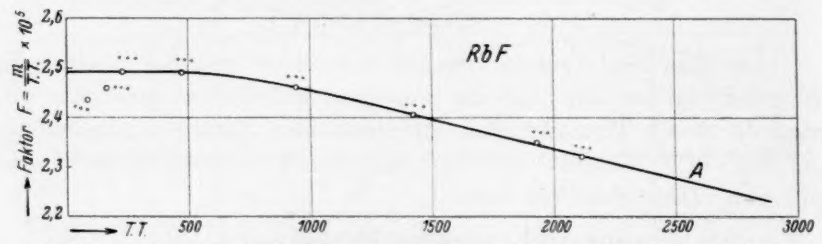


Fig. 10. Eichkurve des Interferometers für eine Lösung ohne Verschiebung des Nullstreifens.

In dieser Hinsicht ist ein Vergleich der kontinuierlich verlaufenden *RbF*-Eichkurve (Fig. 10) mit den Kurven von *NaJ* und *RbCl* (Fig. 9), deren Lösungen wesentlich stärker dispergieren als Wasser, von Interesse.

F. Genauigkeit der Methode und Diskussion der Fehler.

Endziel ist die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Gefrierpunktserniedrigung $\frac{\vartheta}{m}$ und des osmotischen Koeffizienten f_0. Dieser ist definiert als das Verhältnis der gemessenen

[1]) E. Abel, O. Redlich und B. v. Lengyel (Z. physikal. Ch. **132**, 189. 1928) erwähnen, dass bei interferometrischen Konzentrationsbestimmungen von *KCl*-Lösungen Unregelmässigkeiten bei den Ablesungen auftraten. Es ist möglich, dass dies auf die oben erwähnten Dispersionsübergänge zurückzuführen ist, zumal *KCl*-Lösungen ziemlich stark (praktisch gleich den *RbCl*-Lösungen, vgl. Eichkurve Fig. 9) dispergieren.

Gefrierpunktserniedrigung zu derjenigen, die ein vollkommen dissoziiertes Salz ohne interionische Kräfte verursachen würde. Diese ideale molare Gefrierpunktserniedrigung eines Salzes in Wasser beträgt für einen binären Elektrolyten 3·720[1]).

Es gilt nun, auf Grund der erreichten Genauigkeit der Temperatur- und Konzentrationsbestimmung den Gesamtfehler zu berechnen, der der Grösse $\frac{\vartheta}{m}$ und damit auch f_0 bei verschiedenen Konzentrationen anhaftet. Der absolute maximale Gesamtfehler in $\frac{\vartheta}{m}$ berechnet sich zu:

$$\nabla\left(\frac{\vartheta}{m}\right) = \left|\frac{\nabla\vartheta}{m}\right| + \left|\frac{\vartheta}{m^2}\cdot\frac{\partial m}{\partial(\text{T.T.})}\right|\,\left|\nabla(\text{T.T.})\right|, \qquad (2)$$

wobei der Fehler, der der Bestimmung der Molarität anhaftet, auf den Einstellungsfehler (er wird in Trommelteilen ausgedrückt) des oberen Interferenzstreifensystems auf das untere bei der Eichung und beim Versuch zurückzuführen ist.

Der absolute Fehler in der Messung der Gefrierpunktserniedrigung $\nabla\vartheta$ berechnet sich bei verdünnten Lösungen aus dem Fehler bei der Messung der Thermokraft φ, der sich additiv zusammensetzt aus den Fehlern der thermoelektrischen Bestimmungen des stets in Abzug kommenden Nullausschlags und des Gefrierpunktes der Lösung selbst. Also:

$$\nabla\vartheta = \frac{\partial\vartheta}{\partial\varphi}\nabla\varphi = \frac{\partial\vartheta}{\partial\varphi}[\nabla\varphi_{\text{Nullausschlag}} + \nabla\varphi_{\text{Gefrierpunkt}}]; \qquad (3)$$

$\frac{\partial\vartheta}{\partial\varphi}$ ist nichts anderes als der Eichungsfaktor der Thermosäule. Sein Wert ist, wenn wir uns mit dem ersten Glied der Formel (1), was für die Fehlerrechnung vollkommen ausreicht, begnügen, $a = 2{\cdot}812 \cdot 10^{-4}$ Grad/Mikrovolt. Die maximalen Schwankungen des Nullausschlags bzw. des Gefrierpunktes betrugen bei unseren Versuchen $d = 1{\cdot}25$ mm (vgl. Fig. 11). Daraus berechnet sich der absolute Betrag von $\nabla\vartheta$ für den ungünstigen Fall, dass die Fehler in der Bestimmung des Nullausschlags und des Gefrierpunktes sich addieren zu:

$$\nabla\vartheta = 2\cdot d\cdot e\cdot a = 2\cdot 1{\cdot}25\cdot 0{\cdot}287_8\cdot 2{\cdot}812\cdot 10^{-4} = 0{\cdot}0002°.$$

$e = 0{\cdot}287_8$ Mikrovolt/mm bedeutet die Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers. Das ist der maximale Betrag, um den der Gefrierpunkt einer verdünnten Lösung (bis etwa 0·1 mol.) fehlerhaft ge-

[1]) Für die molare Gefrierpunktskonstante des Wassers benutzen wir den Wert 1·860 (vgl. ADAMS, loc. cit.), den wir auch mit unserer Thermosäule bei Mannitlösungen erhalten haben.

messen werden kann. Die Schwankungen der Gefriertemperaturen von verdünnten Lösungen können aus Fig. 11 am Beispiel einer der $CsCl$-Messreihen abgelesen werden.

Bei konzentrierteren Lösungen setzt, nachdem ein Maximum der Thermokraft erreicht wird, ein Abfall derselben ein. Dieser Abfall beruht darauf, dass wegen des im Vergleich zu den verdünnten Lösungen grösseren Temperaturgefälles zwischen der Konvergenztemperatur (0°) und dem Lösungsgefäss diesem Wärme zugeführt wird, wodurch die Lösung infolge von Schmelzen des Eises verdünnter wird und der Gefrierpunkt steigt. Fig. 12 demonstriert den Verlauf der Gefriertemperatur einer etwa 1·8 mol. $RbCl$-Lösung; der geradlinig abfallende Ast nach dem Maximum ist auf die genannte Wärmezufuhr zurückzuführen; seine Neigung stellt ein Mass für die Adiabatik dar und ist um so grösser, je tiefer die Temperatur der Gefrierlösung ist. Zur Verschlechterung der Adiabatik trägt natürlich auch die Thermosäule bei, die durch Wärmeleitung die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Dewar-Gefässen ausgleicht. Doch ist der Abfall der Thermokraft pro $^1/_2$ Minute stets kleiner als 0·05 % der Gefrierpunktserniedrigung, die gemessen wird. Dies veranschaulicht Fig. 13. Man ersieht aus ihr, dass alle gemessenen Punkte (Abfall der Temperatur pro $^1/_2$ Minute) bei den verschiedenen Salzen unterhalb der 0·05 %igen

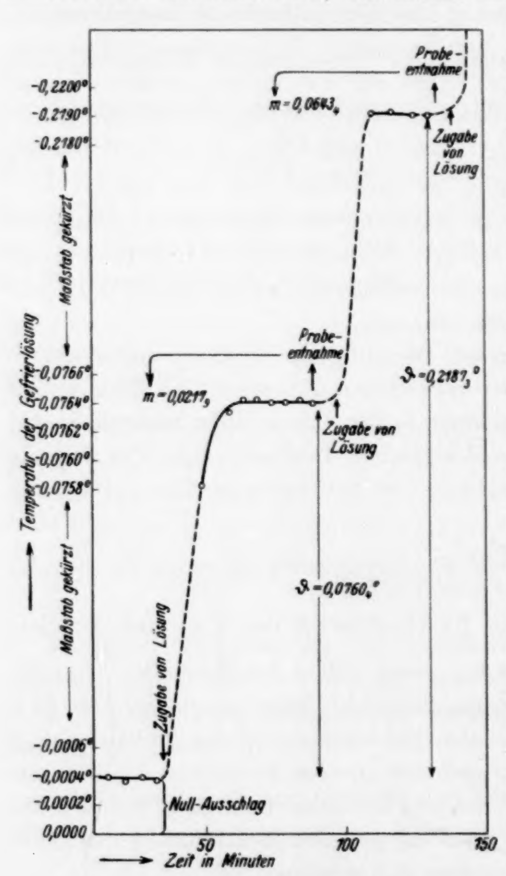


Fig. 11. Verlauf eines Versuchs bei verdünnten Lösungen ($CsCl$).

Geraden fallen[1]). Man erkennt jedoch, wie wichtig es für die Messung von konzentrierten Lösungen ist, dass die Thermosäule mit einer möglichst geringen Trägheit auf Änderung der Badtemperatur anspricht, was bei unserer Thermosäule durch den Einbau der isolierten Lötstellen in das *Pb*-Zinnamalgam erreicht wird (vgl. S. 435). Denn der

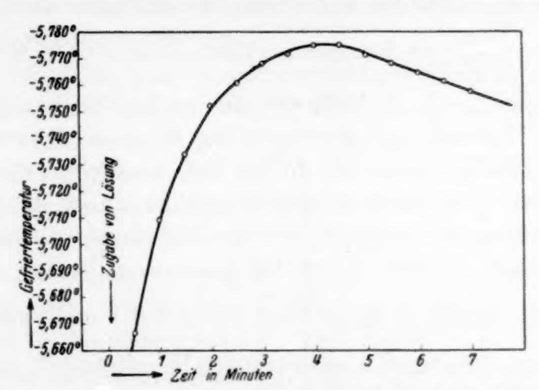


Fig. 12. Temperaturverlauf bei einer Gefrierpunktsbestimmung einer konzentrierten Lösung (*RbCl*).

Temperaturabfall an sich bedingt keine Fehlerquelle, sofern man nur eine Temperatur misst, die wirklich der jeweils im Gefriergefäss vorhandenen Salzkonzentration entspricht. Da das Abpipettieren höchstens $^1/_2$ Minute beansprucht, setzen wir den Fehler, mit dem die

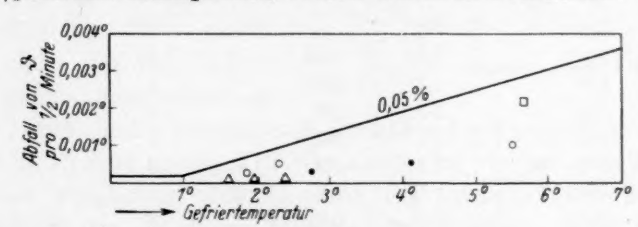


Fig. 13.

Gefriertemperatur einer konzentrierten Lösung (grösser als 0·2 mol.) behaftet ist, gleich dem Abfall der Gefriertemperaturen pro $^1/_2$ Minute (0·05 %).

---

[1]) Die Streuung der Punkte unterhalb der 0·05 %igen Geraden ist wohl auf geringe Kondensations- bzw. Verdampfungseffekte zurückzuführen, welche durch den bei den einzelnen Messreihen nicht genau gleich einzuhaltenden Wassergehalt der Rührluft verursacht werden.

Der Fehler in der Bestimmung der Molarität ist durch das zweite Glied der Formel (2) dargestellt. Die Einstellung der Trommel des Interferometers lässt sich auf etwa 1·3 T.T. genau durchführen. Da zu der Messung der Lösung noch die der Nullage und die des luftgesättigten Wassers (vgl. S. 445) hinzukommt, rechnen wir bei jeder Konzentrationsermittlung mit einem Gesamtfehler von 3 bis 4 T.T. Der Quotient $\frac{\partial m}{\partial (\mathrm{T.T.})}$ ist der oben erwähnte Faktor (F in Mol/1000 g H_2O pro Trommelteil, vgl. S. 452), der um so kleiner ist, je länger die angewandte Kammer und je grösser das Brechungsvermögen des zu messenden gelösten Salzes ist. In der Verschiedenheit des Brechungsvermögens der verschiedenen Salzlösungen liegt auch die Verschiedenheit der relativen Genauigkeit, mit der die einzelnen Salze gemessen werden konnten. Tabelle 5 gibt den maximalen Fehler, mit dem die $\frac{\vartheta}{m}$-Werte der einzelnen Salze bei 0·01 und 0·1 mol. auf Grund der Formel (2) und der obigen Abschätzungen behaftet sind, in Prozent an.

Tabelle 5.

Berechneter maximaler Fehler der $\frac{\vartheta}{m}$-Werte in Prozent.

	Molarität 0·01	Molarität 0·1	Länge der angewandten Interferometerkammer in Zentimeter
LiF	1·6	—	8
NaF	1·4	0·35	8
KF	1·3	0·2	8
RbF	1·3	0·2	8
CsF	1·1	0·2	8
KCl	2·3	0·2	2
$RbCl$	1·8	0·2	2
$CsCl$	1·0	0·2	8
NaJ	1·2	0·2	2

Für alle Konzentrationen oberhalb 0·1 mol. ist der relative Fehler von $\frac{\vartheta}{m}$ konstant und beträgt für alle Salze 0·2%. Dieser Betrag ist einerseits durch den bei allen Salzen gleich grossen relativen Fehler der Temperaturmessung (Abfall der Temperatur pro $^1/_2$ Minute: 0·05%), andererseits durch den Fehler der Molaritätsbestimmung bedingt. Letzterer ist bei konzentrierten Lösungen ebenfalls unabhängig

von der Konzentration, da diese Lösungen gewichtsmässig bis zu Konzentrationen verdünnt werden, die 2500 bis 3000 T.T. entsprechen. Der erwähnte absolute Fehler von 3—4 T.T. bedingt also einen relativen Fehler bis zu 0·15%. Da der Fehler der gewichtsmässigen Verdünnung grössenordnungsmässig kleiner ist als der der interferometrischen Einstellung, ist letzterer allein für den Gesamtfehler der Molaritätsbestimmung massgebend.

In Fig. 14 sind die molaren Gefrierpunktserniedrigungen von $CsCl$ für das Konzentrationsgebiet von 0·005 bis 0·1 mol. mit der entsprechenden nach Formel (2) berechneten Fehlergrenze dargestellt. Wie ersichtlich, fallen die Beobachtungspunkte in die Fehlergrenzen. Dagegen ist die Streuung der Werte bei den Fluoriden (insbesondere bei den verdünnten RbF-Lösungen, Fig. 19) etwas grösser als man auf Grund der Tabelle 5 erwarten sollte. Dies ist gewiss auf einen geringfügigen Angriff der unvermeidlichen Glasteile der Thermosäule, Rührer usw. durch die Fluoridlösung zurückzuführen. Man ersieht jedoch, dass die bei NaF in unabhängigen Messreihen gewonnenen, mit • und ◉ bezeichneten Punkte sich gut einer Kurve fügen.

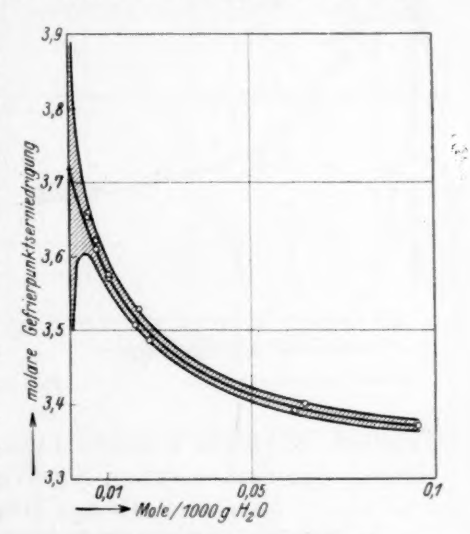


Fig. 14. Fehlergrenzen ($CsCl$).

In Fig. 15 sind unsere KCl-Werte mit den von anderen Autoren gemessenen verglichen. Die Streuung der älteren Werte ist z. T. grösser als die der unserigen. Zwischen den Werten z. B. von RODEBUSH und den unserigen sind systematische Abweichungen bis zu 0·75% festzustellen, die auf die Fehler bei der Eichung der benutzten Thermosäulen beruhen dürften. In unserem Falle ergibt sich aus den Eichungsdaten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt eine Unsicherheit bis 0·4%.

Mit Hinblick auf die theoretische Diskussion der Resultate sind in Tabelle 6 die kleinsten Konzentrationen angegeben, bei welchen die Unterschiede der osmotischen Koeffizienten bei verschiedenen Salz-

paaren sicher ausserhalb der Messfehler liegen. Diese Zahlen ergeben sich in der Weise, dass die Differenz zwischen den aus dem Verlauf

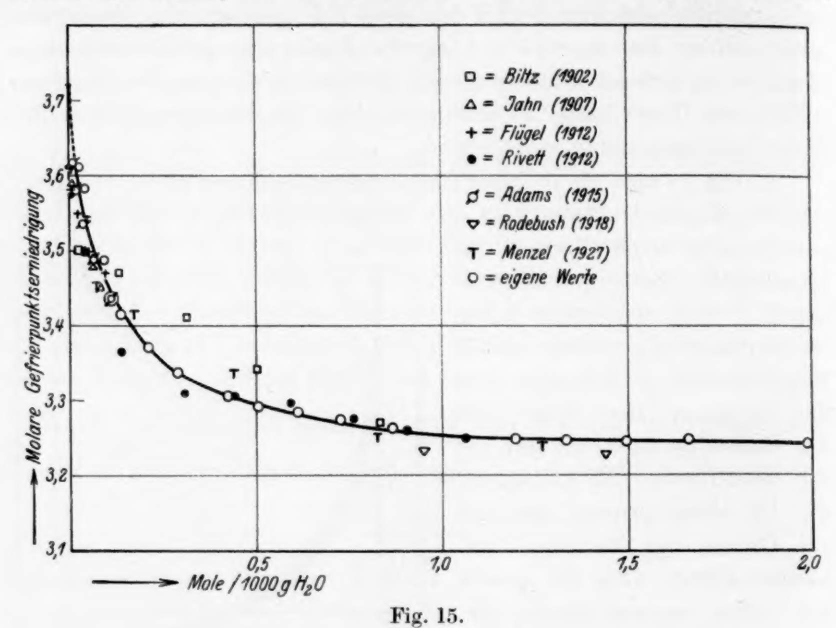


Fig. 15.

Tabelle 6. Kleinste Konzentrationen, bei welchen die Differenzen der osmotischen Koeffizienten der einzelnen Salze ausserhalb der Messfehler liegen.

	m	Differenz der f_0 in Prozenten
LiF—NaF	0·02	3·0
LiF—KF, RbF	0·01	3·4
LiF—CsF	wahrscheinlich schon unterhalb 0·01	—[1]
NaF—KF, RbF	0·03	2·2
NaF—CsF	wahrscheinlich schon unterhalb 0·02	—[1]
KF—RbF	0·20	0·7
KCl—RbCl	0·20	0·65
CsCl—RbCl, KCl	0·01	2·2
KF—KCl	0·06	1·4
RbF—RbCl	0·06	1·4
CsCl—CsF	0·01	—[1]

[1]) *CsF* wurde nicht unterhalb 0·04 mol. gemessen.

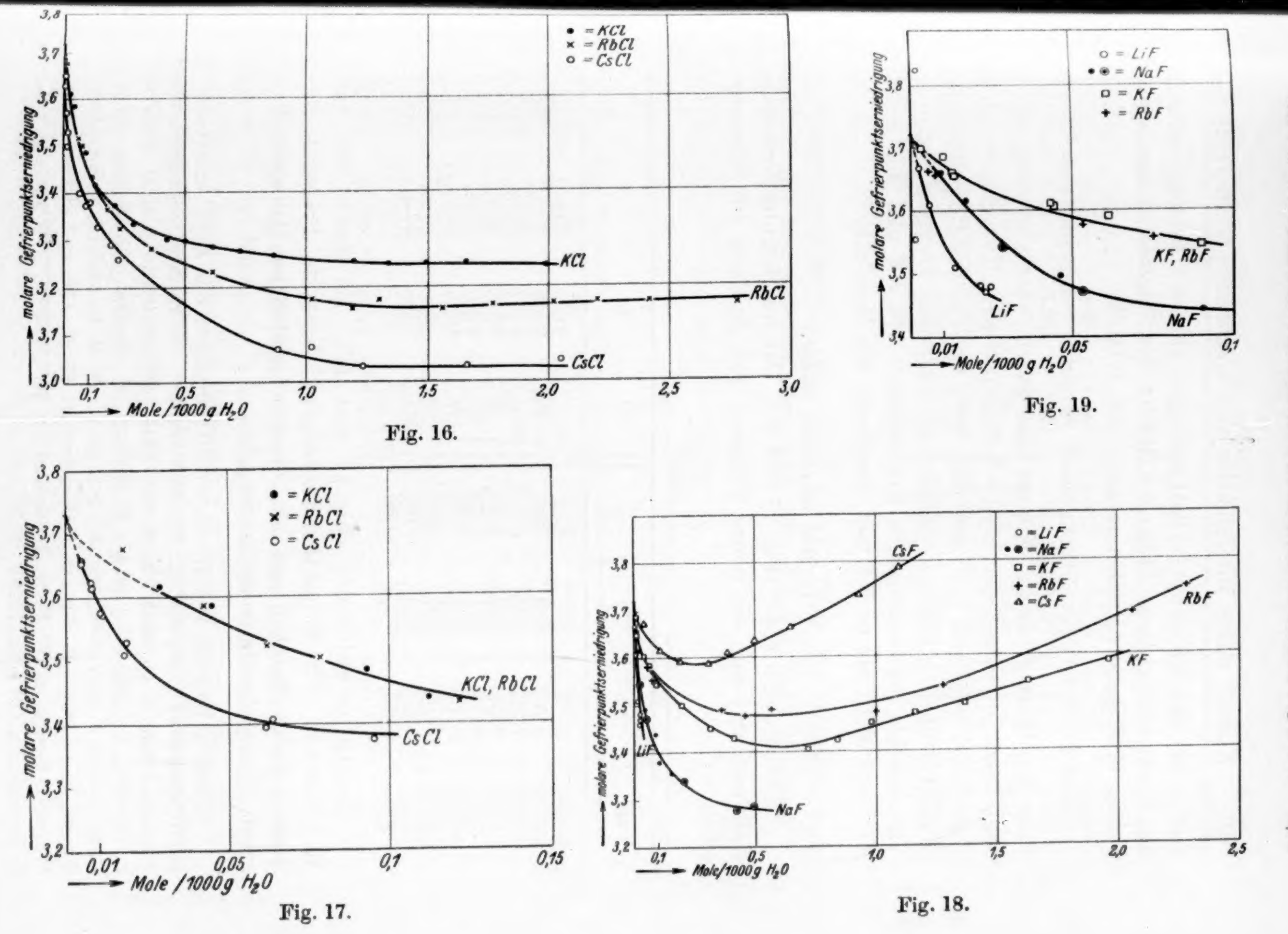


Fig. 16.

Fig. 19.

Fig. 17.

Fig. 18.

der $\frac{\vartheta}{m}$-Kurven durch Interpolation sich ergebenden Werte, z. B. von LiF (3·55) und KF (3·67) bei 0·01 mol. (Fig. 19) 3·4% beträgt, während die Unsicherheit dieser Differenz (Hälfte der Summe der maximalen Fehler in Tabelle 5) sich nur auf 1·5% beläuft.

Für $c = 0$ darf $f_0 = 1{\cdot}000$ gesetzt werden; $\frac{\vartheta}{m}$ nimmt dann für alle Salze den Wert 3·720 an. Nimmt man diesen Wert als richtig an, so kann man auf Grund der bis $c = 0$ extrapolierten Kurve (gestrichelt gezeichnet) zwischen LiF und RbF bzw. $CsCl$ und KCl individuelle Verschiedenheiten bis zu $c = 0{\cdot}003$ mol. erkennen. Dagegen liegen die Unterschiede der osmotischen Koeffizienten von KF und RbF sowie KCl und $RbCl$ bis zu 0·1 mol. innerhalb der Messfehler[1]).

G. Die einzelnen Salze.

Kaliumchlorid[2]) (Fig. 16 und 17). Das zur Messung verwandte Kaliumchlorid war ein reines Präparat von de Haen mit Garantieschein.

KCl.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
0·0298	$0{\cdot}1077_5$	$3{\cdot}6_2$	0·97	$0{\cdot}611_0$	2·006	$3{\cdot}28_4$	0·882
0·0450	$0{\cdot}1614_9$	3·58	$0{\cdot}96_3$	$0{\cdot}727_2$	2·380	$3{\cdot}27_4$	0·880
0·0926	0·3229	$3{\cdot}48_5$	0·937	$0{\cdot}864_5$	2·817	$3{\cdot}26_3$	0·877
0·1116	0·3836	$3{\cdot}43_6$	0·923	1·199	3·911	$3{\cdot}24_9$	0·873
0·1398	0·4776	$3{\cdot}41_5$	0·918	1·337	$4{\cdot}34_3$	$3{\cdot}24_8$	0·873
0·2124	0·7164	$3{\cdot}37_2$	0·906	1·499	$4{\cdot}86_7$	$3{\cdot}24_6$	0·872
0·2920	$0{\cdot}974_3$	$3{\cdot}33_6$	0·896	1·664	$5{\cdot}43_6$	$3{\cdot}25_0$	0·873
$0{\cdot}422_1$	$1{\cdot}397_8$	$3{\cdot}30_6$	0·888	1·991	$6{\cdot}45_5$	$3{\cdot}24_2$	0·871
$0{\cdot}500_8$	1·649	$3{\cdot}29_3$	0·885				

Rubidiumchlorid[3]) (Fig. 16 und 17). Es wurde das von W. Geffcken für Refraktionsmessungen[4]) benutzte Präparat verwandt, dessen Reinheit aus der von ihm angeführten potentiometrischen Halogenbestimmung hervorgeht.

---

[1]) Analog verhalten sich die Aktivitätskoeffizienten von KJO_3- und $NaJO_3$. (E. Güntelberg, Z. physikal. Ch. **123**, 200. 1926). [2]) Es liegen Messungen vor von: H. Jahn, Z. physikal. Ch. **50**, 144. 1904. **59**, 35. 1907. A. C. D. Rivett, Z. physikal. Ch. **80**, 543. 1912. F. Flügel, Z. physikal. Ch. **79**, 585. 1912. L. H. Adams, J. Am. chem. Soc. **37**, 481. 1915. W. H. Rodebush, J. Am. chem. Soc. **40**, 1204. 1918. H. Menzel, Z. Elektrochem. **33**, 68. 1927 und anderen mehr. [3]) Frühere Messungen: W. Biltz, Z. physikal. Ch. **40**, 198. 1902. [4]) W. Geffcken, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 81. 1929.

RbCl.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
$0{\cdot}0178_0$	$0{\cdot}0651_0$	$3{\cdot}6_7$	0·98	$0{\cdot}615_5$	1·988	$3{\cdot}23_1$	0·868
0·0421	$0{\cdot}1511_5$	3·58	$0{\cdot}96_3$	1·022	3·244	$3{\cdot}17_3$	0·853
0·0622	$0{\cdot}2190_0$	3·51	$0{\cdot}94_4$	1·199	3·789	$3{\cdot}15_4$	0·847
$0{\cdot}0778_0$	0·2774	$3{\cdot}50_5$	0·941	1·300	4·128	$3{\cdot}17_4$	0·853
$0{\cdot}0782_6$	0·2738	$3{\cdot}49_5$	0·940	1·568	4·947	$3{\cdot}15_6$	0·848
0·1215	0·4165	$3{\cdot}42_7$	0·921	1·774	5·606	$3{\cdot}16_1$	0·849
0·1581	0·5352	$3{\cdot}38_5$	0·909	2·021	6·388	$3{\cdot}16_1$	0·849
0·1873	0·6296	$3{\cdot}36_1$	0·903	2·201	6·977	$3{\cdot}16_9$	0·851
0·2368	0·7872	$3{\cdot}32_4$	0·893	2·415	$7{\cdot}64_5$	$3{\cdot}16_5$	0·850
0·2468	0·8211	$3{\cdot}32_6$	0·894	2·770	$8{\cdot}67_2$	$3{\cdot}15_7$	0·848
0·3633	1·194	$3{\cdot}28_7$	0·883				

Caesiumchlorid[1]) (Fig. 16 und 17). Über die Herkunft und Reinheit des angewandten Präparats gilt das bei *RbCl* Gesagte.

CsCl.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
$0{\cdot}0050_8$	$0{\cdot}0186_0$	$3{\cdot}6_5$	0·98	0·1171	0·3966	$3{\cdot}38_6$	$0{\cdot}91_0$
$0{\cdot}0050_6$	$0{\cdot}0185_1$	$3{\cdot}6_6$	0·98	0·1483	0·4949	$3{\cdot}33_6$	$0{\cdot}89_6$
$0{\cdot}0074_5$	$0{\cdot}0270_1$	$3{\cdot}6_3$	0·97	0·1483	0·4937	$3{\cdot}32_9$	$0{\cdot}89_4$
$0{\cdot}0074_0$	$0{\cdot}0267_3$	$3{\cdot}6_1$	0·97	0·1988	0·6547	$3{\cdot}29_3$	$0{\cdot}88_5$
$0{\cdot}0109_1$	$0{\cdot}0390_5$	3·57	$0{\cdot}96_1$	0·2268	0·7402	$3{\cdot}26_3$	0·877
$0{\cdot}0111_6$	$0{\cdot}0399_0$	3·57	$0{\cdot}96_0$	0·8822	2·707	$3{\cdot}06_8$	0·824
$0{\cdot}0191_8$	$0{\cdot}0677_0$	3·53	$0{\cdot}94_9$	1·021	2·141	$3{\cdot}07_0$	0·825
$0{\cdot}0217_9$	$0{\cdot}0760_4$	$3{\cdot}48_5$	$0{\cdot}93_6$	1·236	3·753	$3{\cdot}03_6$	0·816
$0{\cdot}0643_4$	$0{\cdot}2187_3$	$3{\cdot}40_0$	0·915	1·673	5·048	$3{\cdot}03_6$	0·816
$0{\cdot}0613_4$	$0{\cdot}2081_0$	$3{\cdot}39_5$	0·911	2·051	$6{\cdot}23_5$	$3{\cdot}04_0$	0·816
$0{\cdot}0955_0$	$0{\cdot}3220_7$	$3{\cdot}37_2$	0·906				

Lithiumfluorid (Fig. 18 und 19). Das *LiF* wurde nach der Vorschrift von Richards[2]) in schön kristallisierter Form aus Li_2CO_3 und NH_4F hergestellt. Zur Befreiung von Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen wurde das ziemlich schwerlösliche Salz in einem Platinschiffchen bis zum Schmelzen erhitzt. Spektroskopisch liessen sich keine fremden Alkali- bzw. Erdalkalimetalle nachweisen.

---

[1]) Frühere Messungen: H. Jahn (loc. cit.) und W. Biltz (loc. cit.).

[2]) Th. W. Richards, J. Am. chem. Soc. **32**, 20. 1910.

LiF.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
$0{\cdot}0013_8$	$0{\cdot}0052_9$	$3{\cdot}8$	$1{\cdot}0_2$
$0{\cdot}0016_9$	$0{\cdot}0060_2$	$3{\cdot}5$	$0{\cdot}95$
$0{\cdot}0028_1$	$0{\cdot}0102_9$	$3{\cdot}6_6$	$0{\cdot}98$
$0{\cdot}0056_0$	$0{\cdot}0201_5$	$3{\cdot}6_7$	$0{\cdot}97$
$0{\cdot}0137_4$	$0{\cdot}0480_8$	$3{\cdot}5_1$	$0{\cdot}94$
$0{\cdot}0213_2$	$0{\cdot}0742_2$	$3{\cdot}48$	$0{\cdot}93_5$
$0{\cdot}0221_5$	$0{\cdot}0770_7$	$3{\cdot}48$	$0{\cdot}93_6$
$0{\cdot}0236_8$	$0{\cdot}0821_6$	$3{\cdot}46$	$0{\cdot}93_2$
$0{\cdot}0252_6$	$0{\cdot}0876_8$	$3{\cdot}48$	$0{\cdot}93_6$

Natriumfluorid[1]) (Fig. 18 und 19). Wir verwandten ein analysenreines Präparat von Merck, das mehrmals umkristallisiert wurde. Spektroskopisch war nur die Natriumlinie sichtbar.

NaF.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
• $0{\cdot}0089_7$	$0{\cdot}0328_5$	$3{\cdot}6_6$	$0{\cdot}98$	• $0{\cdot}1047$	$0{\cdot}3540$	$3{\cdot}38_1$	$0{\cdot}908$
• $0{\cdot}0176_6$	$0{\cdot}0638_5$	$3{\cdot}6_1$	$0{\cdot}97$	• $0{\cdot}1576$	$0{\cdot}5293$	$3{\cdot}35_8$	$0{\cdot}902$
• $0{\cdot}0287_3$	$0{\cdot}1034$	$3{\cdot}54$	$0{\cdot}96_8$	◉ $0{\cdot}2117$	$0{\cdot}7073$	$3{\cdot}34_1$	$0{\cdot}898$
• $0{\cdot}0464_7$	$0{\cdot}1624$	$3{\cdot}49$	$0{\cdot}93_9$	◉ $0{\cdot}4261$	$1{\cdot}396$	$3{\cdot}27_6$	$0{\cdot}880$
◉ $0{\cdot}0530_1$	$0{\cdot}1840$	$3{\cdot}47$	$0{\cdot}93_3$	◉ $0{\cdot}4961$	$1{\cdot}630$	$3{\cdot}28_5$	$0{\cdot}883$
• $0{\cdot}0905_1$	$0{\cdot}3117$	$3{\cdot}44_3$	$0{\cdot}925$				

Kaliumfluorid[2]) (Fig. 18 und 19). Es wurde aus dem schwerlöslichen Kaliumbifluorid durch Erhitzen im Stickstoffstrom in einem Platinbecher erhalten. Das Kaliumbifluorid war aus reinstem Kaliumcarbonat und Flusssäure erhalten. Die Flusssäure war durch Zersetzen von käuflichem Kaliumbifluorid und Auffangen des entweichenden *HF* in Leitfähigkeitswasser dargestellt.

KF.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0	m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
$0{\cdot}0026_9$	$0{\cdot}0099_7$	$3{\cdot}7_0$	$0{\cdot}99$	$0{\cdot}3137$	$1{\cdot}082$	$3{\cdot}45_0$	$0{\cdot}927$
$0{\cdot}0096_4$	$0{\cdot}0355_5$	$3{\cdot}6_8$	$0{\cdot}99$	$0{\cdot}3146$	$1{\cdot}086$	$3{\cdot}45_2$	$0{\cdot}928$
$0{\cdot}0136_1$	$0{\cdot}0496_9$	$3{\cdot}6_5$	$0{\cdot}98$	$0{\cdot}407_7$	$1{\cdot}399$	$3{\cdot}43_1$	$0{\cdot}922$
$0{\cdot}0136_5$	$0{\cdot}0499_6$	$3{\cdot}65$	$0{\cdot}98$	$0{\cdot}716_5$	$2{\cdot}440$	$3{\cdot}40_6$	$0{\cdot}915$
$0{\cdot}0427_8$	$0{\cdot}1543$	$3{\cdot}60$	$0{\cdot}96_9$	$0{\cdot}840_9$	$2{\cdot}880$	$3{\cdot}42_5$	$0{\cdot}920$
$0{\cdot}0438_7$	$0{\cdot}1582$	$3{\cdot}60$	$0{\cdot}96_9$	$0{\cdot}980_7$	$3{\cdot}395$	$3{\cdot}46_3$	$0{\cdot}930$
$0{\cdot}0609_9$	$0{\cdot}2188$	$3{\cdot}58$	$0{\cdot}96_4$	$1{\cdot}166$	$4{\cdot}059$	$3{\cdot}48_0$	$0{\cdot}935$
$0{\cdot}0907_0$	$0{\cdot}3213$	$3{\cdot}54$	$0{\cdot}95_2$	$1{\cdot}369$	$4{\cdot}792$	$3{\cdot}50_0$	$0{\cdot}940$
$0{\cdot}2003$	$0{\cdot}7010$	$3{\cdot}50_0$	$0{\cdot}940$	$1{\cdot}628$	$5{\cdot}771$	$3{\cdot}54_4$	$0{\cdot}952$
$0{\cdot}2004$	$0{\cdot}6992$	$3{\cdot}48_8$	$0{\cdot}937$	$1{\cdot}971$	$7{\cdot}076$	$3{\cdot}58_9$	$0{\cdot}964$

[1]) Vgl. frühere Messungen: R. Peters, Z. physikal. Ch. **26**, 223. 1898.

[2]) Frühere Messungen: W. Biltz, loc. cit.

Rubidiumfluorid[1]) und **Caesiumfluorid** (Fig. 18 und 19). *RbF* und *CsF* wurden aus dem reinen Rubidiumchlorid bzw. Caesiumchlorid durch doppelte Umsetzung mit *AgF* hergestellt. Das *AgF* war durch Neutralisation von reinem Silbercarbonat (hergestellt aus reinem Silbernitrat und $NaHCO_3$) mit *HF*-Lösung erhalten.

RbF.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
0·0058$_6$	0·0214$_7$	3·6$_6$	0·98
0·0072$_8$	0·0266$_0$	3·6$_5$	0·98
0·0535$_5$	0·1915	3·57	0·96
0·0755$_3$	0·2683	3·55	0·95$_5$
0·3595	1·255	3·49$_1$	0·938
0·4610	1·601	3·47$_3$	0·933
0·567$_7$	1·981	3·49$_1$	0·938
1·008	3·505	3·47$_6$	0·934
1·278	4·523	3·53$_8$	0·951
2·062	7·600	3·68$_9$	0·991
2·282	8·541	3·74$_1$	1·00$_5$

CsF.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
0·0402$_0$	0·1479	3·67	0·98$_8$
0·1064	0·3865	3·61$_4$	0·971
0·1917	0·6890	3·59$_1$	0·965
0·3102	1·113	3·58$_7$	0·964
0·3862	1·396	3·61$_6$	0·972
0·5001	1·819	3·63$_8$	0·978
0·649$_3$	2·379	3·66$_3$	0·984
0·927$_0$	3·458	3·73$_0$	1·00$_3$
1·099	4·162	3·78$_5$	1·01$_7$

Natriumjodid. Ein analysenreines Präparat von Merck wurde aus wässerigem Alkohol umkristallisiert. Seine Reinheit wurde spektroskopisch kontrolliert.

NaJ.

m	ϑ	$\frac{\vartheta}{m}$	f_0
0·0286$_0$	0·1027$_4$	3·59	0·96$_5$
0·1225	0·4325	3·53$_0$	0·948
0·2988	1·063	3·56$_0$	0·956
0·4183	1·496	3·57$_8$	0·961
0·5718	2·055	3·59$_4$	0·966
0·9780	3·511	3·66$_7$	0·985

[1]) Frühere Messungen: K. Eggeling und J. Meyer, loc. cit.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine thermoelektrische Apparatur zur Messung von Gefrierpunkten von wässerigen Lösungen aufgestellt. Die maximalen Schwankungen der Gefriertemperaturen bei Lösungen unterhalb 0·1 mol. betrugen 0·0002°. Mit Hilfe dieser Anordnung wurde der Verlauf der osmotischen Koeffizienten folgender Salze in einem von Salz zu Salz etwas verschiedenem Konzentrationsgebiet zwischen 0·002 und 3 mol./1000 g H_2O ermittelt: *KCl*, *RbCl*, *CsCl*, *LiF*, *NaF*, *KF*, *RbF*, *CsF* und *NaJ*.

2. Die erforderlichen Konzentrationsbestimmungen der Gefrierlösungen geschahen interferometrisch. Es wurde ein Eichungsverfahren des Interferometers ausgearbeitet, welches Konzentrationsbestimmungen auch an solchen Lösungen vorzunehmen gestattet, welche in Bezug auf Dispersion sich wesentlich vom Wasser unterscheiden.

3. Wegen der aus den Resultaten sich ergebenden Abstufungen der osmotischen Koeffizienten der Alkalihalogenide vgl. die in der Einleitung erwähnte Arbeit von K. Fajans und G. Karagunis diskutiert.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. K. Fajans, auf dessen Anregung diese Arbeit entstanden ist, für das ihr entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Ermöglichung dieser Untersuchung durch Gewährung von Mitteln.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

Bücherschau.

Die physikalische Chemie in ihrer Anwendung auf Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie, von R. Marc und H. Jung. 2. Auflage der Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre. VIII + 214 Seiten mit 149 Figuren im Text. G. Fischer, Jena 1930. Preis geh. M. 10.—, geb. M. 11.50.

Als im Jahre 1911 die „Vorlesungen über die chemische Gleichgewichtslehre und ihre Anwendung auf die Probleme der Mineralogie, Petrographie und Geologie" von R. Marc erschienen, war die Entwicklung einer physikalisch-chemischen Mineralogie und Petrographie in den Anfängen begriffen. Das Buch hatte damals einen grossen werbenden Wert, galt es doch, das Interesse der Mineralogen und Geologen an den Methoden der physikalisch-chemischen Forschungen wachzurufen. Die Anwendung der Phasenregel auf die Probleme der magmatischen Erscheinungen und der Bildung ozeanischer Salzablagerungen war damals noch ein Programm, welches durch die bahnbrechenden Forschungen van 't Hoffs erst in seiner ganzen Grösse erkannt werden konnte.

Wenn H. Jung es unternommen hat, diese ehemals wichtige Schrift in neuer Gewandung mit dem umfassenderen Titel „Die physikalische Chemie in ihrer Anwendung auf die Probleme der Mineralogie usw." neu herauszugeben, so sollte man erwarten, dass auch der Charakter jener „Vorlesungen" nunmehr in vollem Umfang ein Bild enthüllte von dem gegenwärtigen Stand unserer physikalisch-chemisch-mineralogischen Forschung. Es ist mit Bedauern festzustellen, dass der Herausgeber dieser zweiten Auflage dieses Ziel nicht erreicht hat. Bei eingehender Lektüre des Buches hat man leider den Eindruck, dass er sich seine Aufgabe entschieden zu leicht gemacht hat. Die Änderungen gegenüber der ersten Auflage sind wenig erheblicher Natur; man konnte oft den Eindruck haben, als ob gegenüber dem Standpunkt der ersten Auflage die Fortschritte der Forschung auf diesem Gebiet nur gering seien. Zwar sind einige Kürzungen vorgenommen worden, auch geringe Umarbeitungen, und einige Kapitel sind sogar ergänzt. Unter letzteren sind bemerkenswert die Kapitel über magmatische Differentiation, über die Metamorphosen der Mineralien und Gesteine, und allgemeine geochemische Betrachtungen. Aber selbst diese neuen Kapitel machen im Rahmen der im wesentlichen unveränderten alten Schrift einen reichlich heterogenen Eindruck. Die Angleichung des neuen Stoffes an die alte Form ist wenig sorgfältig. Es hätten sehr viele schwerfällige Stellen der alten Auflage (es sei hier nur hingewiesen auf die breite Erörterung der Fig. 52) verkürzt werden können, veraltete Anschauungen und Diagramme weggelassen und dafür wirklich wertvolle Errungenschaften der neueren Forschung eingesetzt werden können. Zum mindesten hätte man erwarten können, dass über Zersetzung von Hydraten und ähnliche Dinge ganz neue Ausführungen gebracht worden wären. Von der nicht geringen Zahl stehengebliebener Versehen aus der alten Auflage sei hier nicht im einzelnen die Rede. Aber selbst in einem so klar durchsichtigen Gebiet wie den Systemen mit leichtflüchtigen Bestandteilen ist die Darstellung vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus unzureichend. Es kann über diesen notorischen Schönheitsfehler der neuen Bearbeitung nicht hinwegtäuschen, dass in dem ganz neuen Schlusskapitel die neueren Anschauungen vom Innern der Erde unter starker Berücksichtigung der Hypothesen von Linck ausgeführt wurden.

Die erste Auflage des Buches war für den Studierenden, der sich auf das Gebiet der physikalisch-chemischen Mineralogie einzuarbeiten wünscht, zweifellos eine starke Anregung. Das grosse Geschick Marcs, in den leichtverständlich geschriebenen „Vorlesungen" den Stoff anschaulich darzustellen, ist auch in der zweiten Auflage ohne weiteres von grossem Nutzen. Man wird dem Studierenden auch die zweite Auflage mit Rücksicht auf den erheblichen Bestandteil aus dieser ersten Ausgabe gern anvertrauen. Man wird ihm nur bedeuten müssen, dass er die modernen physikalisch-chemischen Anschauungen über die Gleichgewichtslehre und die Zustände der Materie noch gründlicher studieren muss, als ihm die zweite Auflage in der vorliegenden Form vermittelt. *W. Eitel.*

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von Wien und Harms. Bd. XIII, Teil 3: Seeliger-Mierdel, Selbständige Entladungen in Gasen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis geh. M. 67.—, geb. M. 69.—.

Der vorliegende Band, dessen Inhalt den selbständigen Entladungen in Gasen gewidmet ist, zerfällt in vier Teile. Teil I: Allgemeine Eigenschaften der selbständigen Entladung (Seeliger). Teil II: Townsend-Entladungen (Mierdel). Teil III: Die Glimmentladung (Mierdel). Teil IV: Die Bogenentladung (Seeliger).

Teil I (S. 3 bis 89) bildet die allgemeine Einleitung in den ganzen Band. Im 1. Kapitel „Morphologie" wird eine möglichst physikalisch begründete Einteilung der verschiedenen Entladungsformen gegeben und der Existenzbereich für die einzelnen Formen untersucht. Als Einteilung für das Folgende werden die raumladungsfreien (Townsend-Entladungen) und die raumladungsbeschwerten Entladungen (Glimmentladung, Bogen) unterschieden. Das 2. Kapitel „Genetik" bringt eine eingehende Besprechung der Zündungsvorgänge und der Entwicklung der Entladungsformen. Besonders hingewiesen sei auf die ausführliche Darstellung der Rogowskischen Versuche zur zeitlichen Entwicklung der Zündung mit Hilfe des Kathodenoszillographen. Das 3. Kapitel „Dynamik" entwickelt die ionentheoretischen Grundlagen für die Prozesse bei selbständigen Entladungsvorgängen in Gasen und gibt eine Übersicht über die Charakteristiken der verschiedenen Entladungsformen. Man muss dem Verfasser sehr dankbar sein für den Versuch, eine auf die Einsicht in die Physik der Entladungsvorgänge begründete Systematik zu entwickeln und nach Möglichkeit im ganzen Buche durchzuführen. Eine solche dürfte für den Lernenden den Zugang in das sehr unwegsame Gebiet der Entladungsphysik merklich erleichtern.

Teil II (S. 93 bis 310) bringt eine ausführliche Darstellung der Townsend-Entladungen. Nach einer einleitenden Übersicht (1. Kapitel) folgt im 2. Kapitel die Townsendsche Theorie der Stossionisation und des Durchbruchs. Die theoretischen Ausführungen werden durch Angabe von reichhaltigem, experimentellem Material ergänzt. Das 3. Kapitel beschreibt die Durchbruchsverhältnisse an bestimmten Elektrodenanordnungen. Im 4. Kapitel werden der Einfluss von Magnetfeld und Frequenz auf die Anfangsspannung untersucht und die prinzipiellen experimentellen Einwände von Rogowski gegen die Townsendsche Theorie diskutiert. Kapitel 5 bringt eine Verfeinerung der Townsend-Schumannschen Theorie und Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Erscheinung der Gleitfiguren.

Teil III: Die Glimmentladung (S. 313 bis 575) zerfällt in die folgenden zehn Kapitel: 1. Die Glimmentladung als Ganzes. 2. Die Vorgänge an der Kathode. 3. Negatives Glimmlicht und FARADAYscher Dunkelraum. 4. Theorie der Sonden. 5. Die Vorgänge an der Anode. 6. Der flache Rumpf. 7. Der gestreckte Rumpf (positive Säule). 8. Die positiven Schichten. 9. Elektronenlose Entladungen. 10. Der Niedervoltbogen. Hingewiesen sei auf die ausführliche Darstellung der besonders den Spektroskopiker interessierenden Entladungsformen in Kapitel 9 und 10.

Den Abschluss des Bandes bildet der IV. Teil: Die Bogenentladung (S. 583 bis 748). Die beiden ersten Kapitel beschreiben die verschiedenen Formen und die verschiedenen Teile einer Bogenentladung. Kapitel 3 und 4 beschäftigen sich mit dem elektrischen Feld in der Bogenentladung und mit der Theorie des Lichtbogens. Im 5. Kapitel werden die Strahlungseigenschaften und die Temperaturverhältnisse des Lichtbogens besprochen. Kapitel 6 schliesslich gibt eine Schilderung der im Bogen auftretenden physikalischen und chemischen Nebenerscheinungen.

Der Band bildet die zur Zeit ausführlichste Darstellung der Entladungsphysik und liefert somit eine wertvolle Bereicherung der Literatur dieses Gebiets. Eine gewisse Ungleichartigkeit in der theoretischen Durchdringung des Stoffes und in der Angabe gesicherten experimentellen Materials liegt in der Natur des Gegenstandes.

W. Steiner.

Atoms, Molecules and Quanta, by A. E. RUARK and H. C. UREY. McGraw Hill Publishing Co., Ltd., New York 1930. Preis $ 8.—.

Das vorliegende Lehrbuch der Atomphysik entspricht nach Anlage und Umfang etwa unserem Sommerfeld, nur ist der Schilderung des experimentellen Materials ein grösserer Raum gegeben. Das Buch vereinigt in sich eine besonders glückliche Zusammenstellung von Experiment und Theorie. Das hat man wohl seiner Entstehungsgeschichte zu danken, wurden doch Teile des Buches früher vor fortgeschrittenen Studenten der Chemie vorgetragen.

Das Buch soll einen doppelten Zweck erfüllen, einmal den Anfänger in leichter Weise in die Atomphysik einführen, und dann dem auf diesem Gebiet selbst Tätigen eine möglichst vollständige Kenntnis der quantenmechanischen Gesetze vermitteln. Entsprechend dieser Aufgabe gliedert sich das Buch in zwei Teile von sehr ungleicher Schwierigkeit.

Der erste Teil (Kapitel 1 bis 14) behandelt im wesentlichen die alte BOHRsche Theorie, soweit sie als ein angenähertes Bild der Quantenmechanik erhalten bleibt, und in sehr ausgiebiger Weise ihre experimentellen Grundlagen. Wegen der Fülle des Stoffes muss von einer Kritik im einzelnen abgesehen werden. Hingewiesen sei nur auf die schöne Darstellung der Atom- und Molekülspektra. Eine ähnliche, ausgezeichnete Übersicht über die Molekülspektra ist in unserer Lehrbuchliteratur bisher nicht vorhanden.

Der zweite Teil (Kapitel 15 bis 21) ist der eigentlichen Quantenmechanik gewidmet, die in ihren verschiedenen Formen (Wellenmechanik, Matritzenmechanik, allgemeine Transformationstheorie) entwickelt und an Beispielen verdeutlicht wird. Die zahlreichen, mit Hilfe der Quantenmechanik behandelten Probleme können nur angedeutet werden: Störungstheorie des *He*-Atoms, Elektronenstoss, zweiatomige Moleküle, Intensität von Atom und Bandenlinien, Beugung von Elektronen und Atomen an Kristallen usw.

Den Abschluss des Buches bildet ein Anhang von 44 Seiten, in den die erforderlichen mathematischen Ableitungen verwiesen sind.

Trotz der ausserordentlich gedrängten Form, in der das Buch auch im ersten (leichteren) Teil geschrieben ist, scheint mir die Darstellung bei gutem Willen und einigem Arbeitsaufwand auch für den physikalischen Chemiker verständlich zu sein, da es sich in seiner Art, die Dinge zu behandeln, nie allzu sehr von der Anschaulichkeit des Experiments entfernt. Wer, wie der Referent, der Meinung ist, dass die Entwicklung der physikalischen Chemie immer mehr die Quantenmechanik als theoretische Grundlage erfordert, wird mit Freude das vorliegende Buch begrüssen, das das Einarbeiten in das schwierige Gebiet der modernen Atomphysik verhältnismässig leicht macht.

Zum Schluss soll noch der Wunsch ausgesprochen werden, dass in der nächsten Auflage die Quantenmechanik aperiodischer Prozesse (vor allem der Kernzerfall) und die neue Statistik nicht fehlen möchten. *W. Steiner.*

Freie Elektronen als Sonden des Baues der Molekeln (Kenntnis von Wirkungsquerschnitt und Molekelbau), von E. Brüche. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. VIII, S. 185 bis 228. Julius Springer, Berlin 1929.

Der vorliegende Bericht über die Untersuchung von Wirkungsquerschnitten von atomaren und molekularen Gebilden gegenüber langsamen Elektronen (Sonden des Molekülbaues) richtet sein vorwiegendes Interesse auf die Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekülbau. Verfasser sieht in diesen Untersuchungen ein wirksames Hilfsmittel der Atomchemie, vor allem für die physikalische Systematik der chemischen Verbindungen.

Der 1. Abschnitt gibt eine allgemeine Übersicht über die Sondierungsmethode; der 2. Abschnitt schildert die historische Entwicklung der Methode und der 3. Abschnitt die Anwendungsmöglichkeiten. Da gegenwärtig die theoretische Deutung der Wirkungsquerschnittskurven noch nicht entwickelt ist, soll die Methode zunächst nicht zur Auffindung neuer Tatsachen, sondern nur zur Prüfung atomchemischer Überlegungen benutzt werden.

Dieser Aufgabe ist der bei weitem umfangreichste 4. Abschnitt gewidmet. Es werden auf Grund von Ähnlichkeiten der Wirkungsquerschnittskurven und Ähnlichkeiten des Molekülbaues Gruppeneinteilungen vorgenommen. Ferner ist eine Unterscheidung innerhalb der Gruppen und daraus eine Bestimmung der Molekülradien möglich. Die gefundenen Tatsachen zeigen weitgehende Übereinstimmung mit den von Grimm entdeckten atomchemischen Gesetzmässigkeiten.

Mit Rücksicht auf seine chemischen Endziele dürfte eine nähere Kenntnis des besprochenen Berichts für den physikalischen Chemiker von besonderem Interesse sein. *W. Steiner.*

Die Prinzipien der Quantenmechanik, von Dr. P. A. M. Dirac, Fellow of St. John's College, Cambridge. Ins Deutsche übertragen von Dr. Werner Bloch, Berlin. VIII + 280 Seiten. 8⁰. S. Hirzel, Leipzig 1930. Preis brosch. M. 18.—, geb. M. 20.—.

Dieses Buch zu lesen, ist eine erfreuliche Beschäftigung, so klar und elegant sind hier die Grundlagen der Quantenmechanik dargestellt. Die Darstellung unterscheidet sich von der sonst üblichen in vielen Punkten. Hervorzuheben ist von

diesen besonders der stark deduktive Standpunkt, bei dem die Grundpostulate der Theorie nicht aus den Experimenten erschlossen, sondern axiomatisch aufgestellt werden und ihre Rechtfertigung sich erst nachträglich aus der Plausibilität und empirischen Richtigkeit ihrer Konsequenzen ergibt. Mit dieser Methode, die man ja heute bei der Behandlung der älteren Zweige der Physik (Mechanik, Elektrodynamik) ausschliesslich verwendet, ist es natürlich sehr viel leichter, die logischen Zusammenhänge der Theorie und die Diskussion ihrer Konsequenzen zu überblicken. Man mag allerdings verschiedener Meinung darüber sein, wie weit ein Anfänger in der Lage ist, von dieser Seite her die Quantenmechanik kennen zu lernen, die doch die Ablegung einer grossen Zahl von Denkgewohnheiten fordert (d. h. häufig dem „gesunden Menschenverstand" widerspricht), zu deren Überwindung eine Diskussion des Versagens der auf ihnen beruhenden klassischen Physik und des Zusammenhangs zwischen diesem Versagen und den neuen Postulaten mindestens sehr nützlich ist. Sind diese Dinge jedoch bekannt, oder besitzt der Leser ein grosses Abstraktionsvermögen, so ist der von DIRAC eingeschlagene Weg sicher der konsequenteste und darum am leichtesten verständliche. Die Darstellung gewinnt an Übersichtlichkeit dadurch, dass die Formulierung von vornherein so allgemein gehalten ist, dass die Wellen- und Matrixformulierung als Spezialfälle enthalten sind, und dass die Transformationstheorie nicht als neue Annahme, sondern als selbstverständliche Konsequenz aus der physikalischen Bedeutung des Formalismus erscheint. Ebenfalls in Abweichung von der üblichen Methode wird die Theorie in den ersten Kapiteln zunächst ohne Spezialisierung der Vertauschungsrelationen durchgeführt, und deren spezielle Form erst im VI. Kapitel eingeführt.

Etwa die Hälfte des Buches ist den Anwendungen gewidmet, von denen hier die sehr präzise Darstellung der Stoss- und Dispersionsprobleme sowie die ohne Gruppentheorie durchgeführte Behandlung von Systemen mit mehreren gleichen Teilchen (Austausch) erwähnt seien. Den Schluss bildet ein Kapitel über die relativistische Theorie des Elektrons mit der Ableitung der Formel für die Wasserstofffeinstruktur, und die Diskussion der bisher noch nicht überwundenen Schwierigkeiten der relativistischen Gleichung.

Der Übersetzer hatte die schwere Aufgabe, den gerade durch seinen meisterhaften Gebrauch der englischen Sprache so klaren und knappen Stil des Verfassers ins Deutsche zu übertragen. Das ist ihm sehr gut gelungen. *R. Peierls.*

Jahrbuch der organischen Chemie, von Prof. Dr. JULIUS SCHMIDT. XV. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1928. 245 Seiten. F. Deuticke, Leipzig und Wien. Preis geh. M. 24.—, geb. M. 27.—.

Wie schon der Titel sagt, bringt der vorliegende Band dieses bekannten Jahrbuches einen Überblick über die im Jahre 1928 erzielten Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der organischen Chemie.

Die Einteilung ist wie in den vorangegangenen Jahrgängen dieselbe geblieben; dem allgemeinen Teil, in dem die neueren organisch-analytischen Methoden sowie Arbeiten auf dem Gebiet der Stereochemie referiert werden, folgt der spezielle Teil, der fast alle Stoffklassen, von den einfachen Kohlenwasserstoffen bis zu den kompliziertesten Naturprodukten, behandelt. Auch die Art der Darstellung ist dieselbe geblieben: durch eine kritische Auswahl wird aus dem gewaltigen Material der

Fachliteratur das wirklich Wichtige vorgebracht und dadurch, besonders dem spezialisierten Leser, ermöglicht, sich rasch und zuverlässig über die wertvollsten, während des Berichtsjahres bekannt gewordenen Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der organischen Chemie zu informieren. *L. Zervas.*

Elektron Physics, by J. Barton Hoag. Chapman & Hall's, London W 62. Preis 15 sh.

Das Buch behandelt die verschiedensten Probleme der Elektronenphysik, wie Durchgang durch Gase, Glühelektronen, Ladung des Elektrons, kritische Potentiale, die radioaktiven Substanzen und Strahlen. In jedem Kapitel werden leicht auszuführende Versuche beschrieben, wie sie in einem Praktikum für Fortgeschrittenere behandelt werden können. Es seien genannt: Messungen an lichtelektrischen Zellen, die Buschsche Methode der e/m-Bestimmung, Kathodenzerstäubung, Absorptionsmessungen an Röntgen- und radioaktiven Strahlen.

Im Anhang werden technische Ratschläge gegeben über Vakuumtechnik und Elektrometer. Schliesslich sind noch einige Rechenaufgaben aus der Elektronenphysik zusammengestellt. Das Buch ist eine sehr gute Einführung in die moderne Experimentiertechnik und kann jedem empfohlen werden, der an Hochschulen ein Praktikum zu leiten hat. *Rupp.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

Autorenregister von Band 151.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 152

MIT 118 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL



LEIPZIG 1931 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 152.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Dezember 1930.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Januar 1931.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Februar 1931.